Untersuchungen über anodische Metallfärbungen in ammoniakalischen Bädern.

Von der Kgl. Technischen Hochschule zu München zur Erlangung der Würde eines Doktors der techn. Wissenschaften (Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von Diplom-Ingenieur

Victor Peissakowitsch aus New-York.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Referent: Prof. Dr. Wilh. Muthmann.

Korreferent: Prof. Dr. Gustav Schultz.

Tag der mündlichen Prüfung 6. Juli 1911.

MÜNCHEN 1911

Druck von Carl Kuhn, Hirtenstrasse 15.

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit und Verehrung gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im elektro-chemischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Meinem hochverehrten Laboratoriums-Vorstand Herrn Professor Dr. W. Muthmann möchte ich auch an dieser Stelle für das mir entgegebrachte Wohlwollen aufrichtig danken.

Zu besonderem Danke bin ich meinem sehr verehrten Lehrer Herrn Professor Dr. Joh. Hofer verpflichtet, der die Arbeit anregte und unter dessen liebenswürdiger Leitung dieselbe ausgeführt wurde.

Einleitung.

Die Metallfärbung ist schon seit altersher in der mechanischen Technik auf dem Gebiete des Metallgewerbes und des Kunstgewerbes angewandt. Sie dient dazu, die Oberfläche von Gegenständen aus unedlen Metallen der besseren Haltbarkeit wegen mit schützenden Ueberzügen vor dem Einfluss von in der Luft enthaltenen Gasen, wie Kohlensäure schwefelige Säure und andere mehr zu versehen, oder um ästhetischen Anforderungen zu genügen, so zur Verschönerung einer nicht gefälligen ursprünglichen Metalloberfläche.

Beim Färben der Metalle kommen zwei Verfahren zur Anwendung:

1. Die mechanische Metallfärbung.
2. Die chemische Metallfärbung.

Die mechanische Metallfärbung wird auf die Weise durchgeführt, dass die zu färbende Metalloberfläche mit Farbpulvern, welche zu diezem Zwecke besonders verarbeitet werden müssen, mit gefärbten Lacken oder Firnissen überzogen wird, oder es werden Metallplättchen, auch Drähte, eingehämmert. Aus der Behandlungsweise geht schon hervor, dass der so behandelte Gegenstand seinen Metallcharakter verliert und der Charakter des Anstriches vorwiegt. Aus diesen Gründen ist die Anwendung der mechanischen Metallfärbung in der Technik eine nur sehr beschränkte und empfiehlt sich nur bei Herstellung von Massenartikeln wegen der Leichtigkeit, mit welcher man alle gewünschten Farbennuancen durch geeignete Mischung der Farbmaterialien herstellen kann [1]). Auch künstlerischen Anforderungen entspricht diese Metallfärbung nur in sehr geringem Grade.

[1]) G. Buchner, Die Metallfärbung und deren Ausführung. Berlin 1910.

In jüngster Zeit ist ein neues Metallisierungsverfahren von M. U. Schoop angegeben worden, welches in seiner Ausführung ähnlich der mechanischen Metallfärbung ist.

„Dasselbe besteht in der Hauptsache darin, dass flüssiges Metall fein zerteilt und sodann mit grosser Gewalt auf die zu metallisierende Fläche gespritzt bezw. geschleudert wird, wobei sich homogene und dichte Ueberzüge bilden, die sich durch schönes, glattes Aussehen auszeichnen. Die feine Zerteilung des geschmolzenen flüssigen Metalls kann mittels unter hohem Drucke stehenden Gasen oder Dämpfen oder mittels rein mechanischer Hilfsmittel (Schleuder-Drüsen, Zentrifugier-Apparat u. dgl.) erfolgen."

„Hauptsache ist, dass das flüssige Metall plötzlich in Metallnebel übergeführt wird, durch welche die zu metallisierenden Gegenstände hindurchgeführt werden"[1]).

Die chemische Metallfärbung beruht auf einer chemischen Veränderung der Metalloberfläche. Es werden entweder Metalle niedergeschlagen, oder die an der Oberfläche sich befindenden Metallteilchen werden in entsprechend gefärbte Verbindungen übergeführt, wobei komplizierte Vorgänge stattfinden können wie z. B. bei der Bildung von Patina auf Kupfer. Beim Färben der Metalle findet hauptsächlich die chemische Metallfärbung Anwendung. In der Technik wird dieselbe entweder durch rein chemische Operationen oder durch elektrolytische Prozesse erzeugt. Die galvanische Metallfärbung ist in ihrer Ausführung insbesonders einfach und lässt sich anodisch wie kathodisch durchführen, doch ist ihre Anwendung im Verhältnis zur chemischen Metallfärbung nur beschränkt.

I.

Geschichte der galvanischen Metallfärbung.

Die vorliegende Arbeit behandelt einige Kapitel der galvanischen Metallfärbung; es ist deshalb angebracht, einen Rückblick auf die Entwicklung der Metallfärbung durch Elektrolyse zu tun.

[1]) Elektrochemische Zeitschrift Jahrgang 17, Heft 2. M. U. Schoop.

Der erste, der mit Hilfe von Elektrizität farbige Ringe auf Metallflächen herstellte, ist Priestly[1]). Er erhielt die Farbenringe dadurch, dass er zwischen einem Metallblech und einer Metallspitze, die senkrecht zum Metallblech gerichtet war, elektrische Entladungen erzeugte. Die Versuche wurden zuerst auf Kupfer und Stahl ausgeführt und so eine Reihe von farbigen Ringen auf den Metallflächen erhalten. Da diese Metalle sich beim Abkühlen, nachdem sie einer ebenso grossen Hitze, wie sie bei der elektrischen Entladung erzeugt wird, ausgesetzt wurden, mit den gleichen farbigen Ringen wie bei der Entladung überziehen, so wäre man geneigt anzunehmen, dass die Ursache der Entstehung der Farbenringe die gleiche sei, d. h., dass eine Oxydation an der Oberfläche stattfinde. Aber da diese Ringe auch auf unoxydierbaren Metalloberflächen, wie z. B. auf Gold und Platin erhalten wurden, so musste eine andere Erklärung für diese Erscheinungen gegeben werden. Auf Grund der grundlegenden Versuche von M. Fusinieri über die Fortbewegung der Materie aus metallischen Substanzen unter dem Einflusse elektrischer Entladungen, konnte auch in diesem Falle ein Transport des Elektrodenmaterials angenommen werden. Die Entstehung der farbigen Ringe beruht somit darauf, dass auf dem Metallbleche dünne Blättchen des Elektrodenmaterials sich ablagern. Die Verfärbung des Metallblechs geschieht von einer bestimmten Entfernung vom Mittelpunkt aus und der ganze Raum bedeckt sich mit einer Anzahl konzentrischer Ringe, von denen jeder die schönen Farben des Spektrums zeigt. Je näher die Spitze dem Bleche ist, umso eher entstehen die Farben und umso gedrängter stehen die Ringe. Ist die Entfernung der Metallspitze vom Metallblech ausserordentlich klein, so erscheinen die Farben schon bei der ersten Entladung; bei weiterer Entladung erscheinen sie aber verworren. Die Ringe entstehen umso zahlreicher, je feiner die Spitze ist; bei Anwendung einer stumpfen Spitze werden die Kreise aber weniger zahlreich und erscheinen breiter. Die Farbenkreise haften schlecht und können einem nur

[1]) Comptes Rendus Bd. 18, 1844, S. 197. H. Becquerel; Transactions philosophiques. L. VIII.

schwachen Reiben nicht widerstehen, lassen sich aber mit benetztem Finger nicht verwischen.

Die Herstellung von Farbentönen auf Metallen auf galvanischem Wege hat Nobili 1827 erreicht[1]). Er verwendete Metallbleche, die mit dem einen Pole einer Voltasäule verbunden waren, und tauchte dieselben in Salzlösungen und Lösungen von Pflanzensäften; mit dem anderen Pol war ein Platindraht verbunden, dessen Spitze in die Flüssigkeit tauchte. Die Platte muss senkrecht zur Richtung des Drahtes .und ungefähr 1 mm von dessen Spitze entfernt angebracht werden. Die erhaltenen Resultate hängen von der Art des Bleches, von der Schaltung als Kathode oder Anode und von der Natur der Lösung ab. Nobili hat bei seinen Untersuchungen eine Anzahl von verschiedenen Lösungen und Metallblechen angewandt. So erzielte er in einer Kupfersulfatlösung auf Silberblech, welches als Anode geschaltet war, vier bis fünf konzentrische Kreise, die abwechselnd hell oder dunkel gefärbt waren. Diente das Silberblech als Kathode, so traten drei konzentrische Kreise auf, von denen der innere und äusserste dunkelrot, der mittlere hellrot gefärbt war. In einer Kupferacetatlösung war auf Platin-, Gold- und Silberblech, die mit dem positiven Pol verbunden waren, keine Färbung zu bemerken. Waren diese Bleche dagegen mit dem negativen Pol verbunden, so entstanden beispielsweise auf dem Silberbleche vier konzentrische Kreise, die an der Luft folgende Farben annahmen: in der Mitte dunkelblau, dann gelbrot, blau und gelbrot.

Von den Lösungen organischer Herkunft verwendete Nobili z. B. Rettich-, Runkelrüben- und Rübensaft und erzeugte Färbungen auf Silberblech, welches als Anode geschaltet war. Bei Rettichsaft bildete sich in der Mitte des Bleches ein dunkler Punkt, um ihn herum ein kleiner weisser Kreis, es folgte dann eine grüne Zone, umschlossen von einem blauen Kreis und dann ein oder zwei goldgelbe Kreise und einige schwach regenbogenfarbige Kreise. Aus der grossen Zahl seiner Versuche zog Nobili folgende Schlüsse[2]).

[1]) Annales de Physique et Chemie. Band XXXIV.

[2]) Comptes rendus. Band XVIII 1844. H. Becquerel.

Die anodische Schaltung der zu färbenden Metallfläche ermöglicht eine bessere und schnellere Färbung als die kathodische, insbesonders bei Anwendung von organischen Lösungen. Man kann auch die Wirkung des negativen Poles erhöhen, wenn man mit stärkerem Strome arbeitet, oder dem Metallsalz ein Alkalisalz zugibt.

Nachdem die Herstellung von Farbenringen auf verschiedenen Metallen bekannt war, begann Becquerel 1843 sich mit der elektrochemischen Metallfärbung zu beschäftigen. Der Zweck seiner Untersuchungen war hauptsächlich der, auf verschiedenen Metallblechen dünne und gleichmässige Ueberzüge herzustellen. Zur Erzeugung derselben wandte Becquerel zunächst eine alkalische Lösung von Bleioxyd an, die wie folgt erhalten wurde[1]): 200 gr Aetzkali wurden in 2 Liter destilliertem Wasser gelöst, dazu 150 gr Bleiglätte gegeben und das Ganze $^1/_2$ Stunde gekocht, dann dekandiert und mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt. Die Lösung wurde in einen geräumigen, aus porösem Ton gefertigtem Cylinder gebracht, der in einem weiteren gläsernen Gefässe sich befand, welches mit verdünnter Salpetersäure gefüllt war. Der zu färbende Gegenstand, der sorgfältig gereinigt sein muss, wurde in die alkalische Bleioxydlösung gebracht, während man in die verdünnte Salpetersäure ein Platinblech tauchte. Das Bleioxyd in Verbindung mit dem Metallblech, welches die Anode darstellt, oxydiert sich, wird in Alkali unlöslich und schlägt sich an der Oberfläche in dünnen Schichten, die festhaften, nieder. Die Operation verläuft solange gut, als am Platinblech, das die Kathode bildet, Wasserstoffgas entwickelt wird; lässt die Wasserstoffentwicklung nach, so liegt eine Störung vor, verursacht durch die Endosmose, wobei Bleioxyd in den Kathodenraum eindringt und dort mit der salpetersauren Lösung $Pb(NO_3)_2$ bildet, welches dann zersetzt wird[2]).

Bei Anwendung einer konzentriert-alkalischen Lösung von Bleioxyd als Anodenflüssigkeit und konzentrierter Salpetersäure als Kathodenflüssigkeit erhält man ein Hydrat des Blei-

[1]) Comptes Rendus. 1843. Bd. XVII. H. Becquerel. S. 1.
[2]) Dinglers Jahrbuch. 1843. Bd. 89, S. 432.

superoxyds: auf 1 Bleisuperoxyd 1 Wasser. Das Hydrat ist gelb gefärbt und zersetzt sich bei Einwirkung des Lichtes, indem es sein Wasser verliert und sich in wasserfreies Bleisuperoxid verwandelt.

Weitere Versuche führte Becquerel[1]) mit einer ammoniakalischen Eisenoxydullösung aus. An der Anode scheidet sich daraus Eisenoxyd nieder, welches zuerst rot, dann braun und umso dunkler wird, als der Niederschlag zunimmt, was infolge des geringen Leitvermögens des Oxyds nur bis zu einer bestimmten Grenze möglich ist.

Je nach Verschiedenheit der Metalle erhält man in kurzer Zeit auf dem eingetauchten Gegenstand verschiedene Farbtöne[2]). Um gleichförmige Töne zu erhalten, muss der Gegenstand so angebracht werden, dass die Wirkung des Stromes auf allen Punkten der Oberfläche dieselbe ist, widrigenfalls Stellen stärker mit dem Oxyd bedeckt würden als andere. Um eine einzige Farbe zu erhalten, sind mehrere Bedingungen zu erfüllen. Damit der Uebergang von einer Farbe zu anderen nicht zu rasch stattfindet, muss man die Ablagerungen allmählich erzeugen und darauf sehen, dass sie sehr dünn bleiben. Was die Elektroden anbelangt, so besteht die negative Elektrode aus Platindrähten von einer Dicke von 1—$^1/_{10}$ mm. Jeder Draht ist in einem Glasrohr eingeschmolzen. Auf diese Weise kann man in der Flüssigkeit einen sehr schwachen Strom zirkulieren lassen. Man verwendet so viele dieser Röhrchen als für den Flächenraum der zu behandelnden Platte erforderlich ist. Die Platte ist natürlich, da sie als Anode dient, mit dem positiven Pol verbunden und zwar leitet man den Strom je nach der Grösse der Platte durch ein oder mehrere Poldrähte zu. Ist die Platte viereckig, so werden die Zuleitungsdrähte zu den vier Ecken geführt. Die Elektrode muss in stets gleicher Entfernung vor derselben hin- und herbewegt werden. Die Entfernung der Spitze von der Platte muss sich nach der Grösse derselben richten und muss umso grösser sein, je kleiner die Oberfläche ist. Nach dem Färben muss der Gegenstand

[1]) Comptes Rendus 1843, Bd. 17.

[2]) Dinglers Polytechnisches Journal 1844. Bd. 91. S. 462.

mit kaltem Wasser gut gespült werden, da die geringste Menge Kali die Färbung ziemlich schnell verderben würde. Der gefärbte Gegenstand kann auch mit einem Firnis überzogen werden, um auf diese Weise luftbeständiger gemacht zu werden.

Die Anwendung der alkalischen Bleioxydlösung zu elektrochemischen Färbungen hat sehr grosse Verbreitung gefunden. Die folgenden Angaben hierüber unterscheiden sich von den von Becquerel gegebenen in nur geringem Masse und beziehen sich hauptsächlich auf die Zusammensetzung des Elektrolyten und die verwendete Stromquelle und Spannung.

So finden wir Angaben zur galvanischen Färbung von Metallwaren in alkalischen Bleioxydlösungen in Böttgers „Polytechnischem Notizblatt" 1850 No. 11, von Bergeat in Nürnberg, im Technologist, Oktober 1855, von A. O. Mathey. Nach dem deutschen Reichspatent No. 54847 (patentiert 8. XII. 1889) benutzt man an Stelle der alkalischen Bleilösung eine Lösung von salpetersaurem Blei, dem salpetersaures Ammon zugegeben wird. Dieser Zusatz ermöglicht durch sein grosses Leitungsvermögen die Bildung von $Pb\,O_2$ aus der starkverdünnten Lösung von Bleinitrat.

Ein Verfahren zur Herstellung einer irisierenden Oberfläche auf metallischen Gegenständen ist nach D. R. P. 128067 (Duncan-Sinclair in Woodbury, pat. 25. XII. 1900) dadurch gekennzeichnet, dass der alkalischen Bleilösung eine cyankalische Kupferlösung zugesetzt wird.

A. E. u. A. G. Haswell setzen der alkalischen Bleioxydlösung nach D. R. P. No. 62467 (pat. 7. XII. 1904) kohlensaures Manganoxydpulver zu, um auf Eisen oder Stahl einen blauschwarzen Ueberzug von Bleisuperoxyd zu erzielen. „Trotzdem Manganverbindungen in Lösungen, die freies Alkali enthalten, vollständig unlöslich sind, so lässt sich in der Brunierung Mangan chemisch nachweisen. Es muss somit unter Vermittelung des galvanischen Stroms am positiven Pol Mangan vorübergehend in Lösung gehen. Wahrscheinlich wird dies bewirkt durch die an der Anode sich abspaltende Salpetersäure." — Die Bildung von Bleisuperoxyd zur elektro-

lytischen Metallfärbung geschieht nach dem D. R. P. 199309 (Dr. Fischer, pat. 13. X. 1907) dadurch, dass die Gegenstände zuerst mit einer Schicht von Blei oder Bleilegierung überzogen und dann in einem Elektrolyten, „der Säuren oder lösliche Salze solcher Säuren enthält, deren Bleisalze in dem verwendeten Elektrolyten schwerlöslich oder unlöslich sind, als Anoden verwendet werden. Es soll die Bleiauflage nicht in Lösung gehen, noch soll aus dem Elektrolyten Blei in Oxydform niedergeschlagen werden." Es findet somit nur die Oxydation des Bleies durch die Anwendung als Anode zu Bleisuperoxyd statt.

Ausser der alkalischen Bleilösung verwendet man für die galvanische Metallfärbung noch eine Reihe verschiedener Lösungen.

So geschieht nach dem D. R. P. 113453 (J. Rieder, Leipzig, pa. 3. X. 1899) die elektrochemische Metallfärbung in der Weise, dass ein gelatinöser Elektrolyt angewandt wird, in welchen der zu färbende Gegenstand eingegossen ist. Nachdem der Elektrolyt vollständig erstarrt ist, wird der Metallgegenstand als Anode verwendet und die an der Anode gebildeten Gase gehen mit der Metalloberfläche entsprechend gefärbte Verbindungen ein.

Um eine schwarze rotschützende Patina auf Metallen zu erzeugen, wird nach D. R. P. 56720 (A. E. und A. G. Haswell, pat. 8. X. 1899) auf galvanischem Wege eine Schicht von Molybdänsesquioxyd aus einer Molybdänsauren Ammoniumlösung niedergeschlagen. — In neuerer Zeit erzeugt man in der galvanischen Technik kathodisch Ueberzüge von schwarzer Farbe, aus einem sogenannten galvanischen Schwarzbad, welches aus einer Lösung von Zinksulfat, Nickelsulfat und als wesentlichen Bestandteil Rhodanammonium besteht. Nach den Untersuchungen von Dr. Wetsch[1]) besteht der Beschlag aus Nickel und Zink, und zwar sind die beiden Metalle sowohl als solche vorhanden, als auch gebunden an Schwefel und Hydroxyd. Ausserdem findet sich in ihm ein schwefelhaltiger organischer Körper.

[1]) Wetsch: Ueber galvanische Schwarzbadniederschläge und das kathodische Verhalten von Rhodansalzen. Dissertation München 1910.

Ausser den genannten Bestandteilen wird auch öfters zum Schwarznickelbad noch Kupferkarbonat, durch kohlensaures Ammon in Lösung gebracht, und arsenige Säure gegeben [1]).

Oder es wird eine Mischung von einer wässerigen Sodalösung mit ammoniakalischen Lösungen von Nickelkarbonat, Zinkkarbonat und Kupferkarbonat angewandt. Als Anoden werden in diesem Elektrolyten Eisen-, Kohlen- oder Nickelanoden verwendet [2]).

Nach dem französischen Patent 403 969 werden Schwarzfärbungen auf galvanischem Wege erreicht, indem der mit Kupferrotoxyd bedeckte Gegenstand in einem alkalischen Bade dem Strome als Anode ausgesetzt wird [3]).

Die Galvanochromie hat in letzter Zeit dadurch an Bedeutung gewonnen, dass sie zur Erzeugung künstlicher Patina (Basisch kohlensaurem Kupfer) Verwendung gefunden hat.

A. Lissmann, München, benutzt in seinem D. R. P. No. 93543 (pat. 3. XII. 1896) Flüssigkeiten, welche Karbonate oder solche Verbindungen enthalten, die bei der Elektrolyse Kohlendioxyd liefern. Am einfachsten erwies sich die Verwendung von Wassern, welche einen grossen Gehalt von Calcium- und Magnesium-Bikarbonat aufweisen; so hat sich das Wasser der Münchener Quellenwasserleitung als Elektrolyt bewährt [4]). Der zu patinierende Gegenstand wird als Anode angebracht, während in einer Entfernung von 4—5 cm ein Kupferblech als Kathode dient.

Nach B. Setlik, Prag (Chem. Zeitung 1903 A. 454) [5]), kann man als Elektrolyden eine 4 %ige Salmiaklösung vorteilhaft verwenden. Auch hier dienen die Objekte als Anode, Kupferblech als Kathode.

Die Badflüssigkeit, welche zur Erzeugung der künstlichen Patina in Verwendung kommt, kann auch wie folgt zusammen-

---

[1]) Langbein: Handbuch der galvanischen Metallniederschläge, S. 222.

[2]) Dr. Schlötter, Monographien über angewandte Elektrochemie, Bd. 37, 1910. I. Teil, Galvanostegie.

[3]) Elektrochemische Zeitschrift 17. Jahrgang Heft 2

[4]) Stockmeier: Galvanostegie und Galvanoplastik, S. 133.

[5]) G. Buchner: Die Metallfärbung und deren Ausführung, Berlin 1910, S. 345.

gesetzt sein: 4½ Liter Wasser, 227 gr Kupfersulfat, 227 gr Salmiak, 113 gr Kochsalz, 56 gr Essigsäure, 28 gr Zinkchlorid und 28 gr Glyzerin. Der zu färbende Gegenstand wird als Anode der Einwirkung eines ziemlich starken Stroms ausgesetzt für einen Zeitraum bis zu 10 Minuten. Die Metalloberfläche der Gegenstände wird allmählich heller, bis sie sich schliesslich mit einem weissen Ueberzug bedeckt. Der Gegenstand wird herausgenommen und abgespült und ohne Anwendung von Wärme getrocknet, hiebei färbt er sich allmählich grün. Um einen gleichmässigen Ueberzug zu erzielen, taucht man den hellgrünen Ueberzug noch einmal schnell in kaltes Wasser und lässt die so erzeugte Patina längere Zeit stehen. Das Grün wird dunkler und zwar am meisten die dem Licht ausgesetzten Stellen[1]).

Eine nicht so grosse Rolle spielen für die Allgemeinheit die farbigen Goldüberzüge, welche durch Anwendung von Silber und Arsen, je nach den Verhältnissen dieser beiden Zusätze, hellgrün bis dunkelgrün variieren. Das Bad besteht aus einer cyankalischen Lösung von Gold und Silber, dem ein Zusatz von Arsenik, in kaustischer Kalilösung aufgelöst, zugegeben wird. Als Anode kommt Platinblech, Kohle oder Goldblech in Betracht; die nötige Spannung beträgt 6—8 Volt, die Temperatur des Elektrolyten 21—37 °[2]).

Vorbereitung der zu färbenden Gegenstände.

Die richtige Vorbereitung der elektrolytisch zu färbenden Gegenstände ist von grosser Bedeutung für das Erzielen guter Resultate.

Becquerel verweist darauf schon in seiner ersten Mitteilung in den Comptes Rendus 1843, Band 17 „Über die elektrochemische Abscheidung der Metalle und Oxyde". In erster Linie muss der zu färbende Gegenstand tadellos gereinigt und entfettet sein. Praktisch lässt sich die Entfettung wohl am besten auf elektrolytischem Wege erzielen. Nach dem D. R. P. No. 121674 (von Patacky) be-

[1]) Elektrochemische Zeitschrift, 17. Jahrgang, Heft 2, 1910.
[2]) Elektrochemische Zeitschrift 17. Jahrgang, Heft II, 1910.

nutzt man als Elektrolyten eine Lösung von Kaliumkarbonat. Die Anode bildet Platin oder Kohle, die Kathode der zu entfettende Gegenstand. Im D. R. P. 206196 gibt Dellmann zum elektrolytischen Entfetten ein Bad an, welches aus seiner wässerigen Lösung von Kaliumhydroxyd, gelöschtem Kalk, Natriumhydroxyd, Kaliumcyanid und Sägemehl besteht. Diese Mischung wird unter Umrühren $^1/_2$ Stunde gekocht und stellt dann das fertige Bad dar. Für das elektrolytische Entfettungsbad ist in letzter Zeit eine Reihe von verschiedenen Präparaten, wie Rapidin, Puralin, Klinite usw. in den Handel gebracht worden. Sie enthalten alle in der Hauptsache Hydroxyde und Karbonate der Alkalien neben deren Cyaniden und zum Teil geringen Mengen Chloride[1]).

Untersuchungen über elektrolytische Entfettung führten zu dem Ergebnis, dass es sich nicht allein um einen Verseifungsprozess handelt — Spaltung der Fette durch Wasserstoff in Glycerin einerseits und fettsaures Alkalisalz andererseits — sondern, dass durch die an der Metallfläche aufsteigenden Gasbläschen das dieselbe bedeckende Fetthäutchen mechanisch abgestossen wird. Ein Beweis dafür ist in dem Umstand zu sehen, dass auch unverseifbare Fette auf diese Weise entfernt werden. Am besten ist es, die Entfettung dadurch zu bewerkstelligen, dass der zu entfettende Gegenstand in einer 10—15 %igen Kaliumkarbonatlösung abwechselnd als Anode und Kathode verwendet wird. Die Entfettung wird so viel intensiver herbeigeführt, da zu der mechanischen Tätigkeit durch die aufsteigenden Gasbläschen auch noch eine weitere hinzukommt, welche in der Verbrennung und Verseifung der Fette besteht. Die Operationen müssen jedenfalls so lange fortgesetzt werden, bis beim Spülen das Wasser an der Oberfläche gut abfliesst ohne zu perlen.

Um die Farben lebhafter erscheinen zu lassen, ist es weiterhin nötig, dass die Oberfläche der zu färbenden Gegenstände gut poliert ist.

---

[1]) Dr. Schlötter, Monographien über angewandte Elektrochemie. Bd. 37, 1910, I. Teil, S. 21.

Ausserdem kommt es sehr darauf an, ob die Färbung kathodisch oder anodisch erzeugt werden soll. Geschieht die Metallfärbung anodisch in der Weise, dass die färbende Substanz aus dem Elektrolyt erzeugt werden soll, so muss der Gegenstand entweder selbst anodisch unangreifbar oder mit einer nicht oxydierbaren Metallschicht überzogen sein. Im andern Falle oxydiert sich die Unterlage und der Gegenstand bleibt nicht blank, die Färbung erscheint dann fleckig und ungleich. Um gleichförmige Töne zu erhalten, muss der Gegenstand so angebracht werden, dass die Wirkung des Stromes auf alle Punkte der Oberfläche dieselbe ist, widrigenfalls die einen Stellen stärker verändert würden als die andern.

Die vorliegende Arbeit behandelt die anodische Herstellung von farbigen Metallüberzügen auf galvanischem Wege aus ammoniakalischen Lösungen von Eisen, Mangan- und Nickelsalzen, sowie das chemische und elektromotorische Verhalten der erhaltenen Niederschläge.

Darstellung anodischer Ueberzüge aus einer ammoniakalischen Lösung von Ferrohydroxyd.

Wie im ersten Kapitel schon erwähnt wurde, war Becquerel der erste, der die Abscheidung von Eisenoxyd an der Anode aus einer ammoniakalischen Lösung von Ferrohydroxyd erzielte. Über die geeignetste Apperatur, die Bereitung der ammoniakalischen Lösung und über die Abscheidungen des Eisenoxyds finden wir Angaben von Becquerel in der Denkschrift über die elektrochemische Abscheidung der Oxyde und Metalle in den Comptes Rendus 1843, Band 17 und 1861, Band 52, ferner in seinem Werke Eléments d'Éléctrochemie 1864, S. 493. Es ist interessant genug die Angaben Becquerels mit seinen eigenen Worten hier anzuführen, da sich hiebei ein Einblick in die damaligen Anschauungen über elektrochemische Prozesse ergibt.

Der Apparat, mittels dessen man in kurzer Zeit eine reichliche Menge Sauerstoff erzeugen kann, besteht aus einem mit Salpetersäure gefülltem Becher, in welchen ein mit konzentrierter Alkalilauge gefülltes Glasrohr taucht, das unten mit einer Tonlage, die durch eine leinene Kappe festgehalten wird, verschlossen ist; ferner aus zwei Platinblechen, wovon das eine in die Säure, das andere in das Kali getaucht und die durch einen Platindraht miteinander kommunizieren, dessen freie Enden zusammengedreht werden[1]).

Sobald die Verbindung hergestellt ist, entwickelt sich eine reichliche Menge Sauerstoffgas, an dem in die Kalilauge tauchenden Platinblech, durch die Wirkung des Stroms, welcher durch die Verbindung der Säure mit dem Kali entsteht. Dieser Apparat lässt sich besonders dann mit Vorteil anwenden, wenn man Oxyde im Entstehungszustand niederschlagen will. Die alkalische Metallsalzlösung bringt man nun anstatt in ein Glasrohr in ein cylindrisches Gefäss aus schwach gebranntem Porzellan. So wird z. B. bei Anwendung einer konzentrierten Auflösung von Bleioxyd in Aetzkali einerseits und Salpetersäure andererseits, wenn die Kette geschlossen ist, folgender Prozess stattfinden. Die Salpetersäure wird zersetzt, der Sauerstoff wird auf das in der Kalilösung befindliche Blech hingeführt und wirkt, anstatt sich da zu entwickeln, auf das Bleioxyd und verwandelt es in ein gelbes Bleiperoxyhydrat. Auf ähnliche Weise erhält man das Eisenoxyd. Man benützt hiezu eine Auflösung von Eisenoxydul in Ammoniak, welche man in den Porzellanzylinder des erwähnten Apparates bringt.

Die Lösung bereitet man auf die Art, dass man schwefelsaures Eisenoxydul, welches sich noch nicht oxydiert haben darf, in heissem Wasser löst, dann die Lösung, um sie luftfrei zu machen, unter eine Glocke bringt, aus welcher man die Luft auspumpt, worauf man sie in einem Glase mit eingeriebenem Stöpsel aufbewahrt. Von dieser Lösung giesst man eine gewisse Menge in den Porzellanzylinder und setzt dann einen kleinen Zusatz von luftfreiem Aetzammoniak zu.

---

[1]) Dinglers Polytechnisches Journal, 1843, Bd. 89.

Trotz aller Vorsicht scheidet sich immer grünes Oxyd ab, dessen Entstehung nicht zu verhindern ist. In diese Flüssigkeit taucht man den zu überziehenden Gegenstand, welchen man mit dem positiven Pole des Volta'schen Paares in Verbindung setzt. Sobald der Strom geschlossen ist, entwickelt sich am Platinbleche, welches mit dem negativen Pol verbunden ist, Wasserstoff. Der Sauerstoff geht zu dem in der ammoniakalischen Lösung sich befindenden Gegenstand und oxydiert das gelöste Eisenoxydul zu dem in Ammoniak unlöslichen Eisenoxyd, welches sich am Gegenstand in festhaftender Form abscheidet.

Für dergleichen Ueberzüge sind nur die Metalle geeignet, deren Oxyde in Ammoniak unlöslich sind, so überziehen sich Eisen und Stahl in einigen Minuten mit einer adhärierenden Schicht von Eisenoxyd. Dieser Ueberzug, der rotbraun gefärbt ist, ähnlich der Farbe von elektrolytisch-abgeschiedenem Kupfer, lässt sich mit Leder und Englischrot polieren. Die rotbraune Farbe des Niederschlages ist immer dieselbe, wenn der Gegenstand nur kurze Zeit eingetaucht bleibt; bei längerer Versuchsdauer dagegen treten deutliche Veränderungen ein. Ebenso wie beim Glühen verschiedener Eisensalze das jeweils erhaltene Eisenoxyd verschiedene Farbentöne trotz der gleichen chemischen Zusammensetzung aufweist, stellen sich beim galvanischen Ueberziehen mit Eisenoxyd verschiedene Farbentöne ein. Benützt man hiezu nur ein einziges Volta'sches Bad mit konstantem Strom, welcher durch schwach angesäuertes Wasser erregt wird, so zeigt der Ueberzug in den ersten Augenblicken die rote Farbe, die aber immer dunkler wird und nach einigen Stunden sogar dunkelviolett erscheint. Mit zwei oder drei Volta'schen Paaren geht die Farbe des Ueberzuges nach und nach in schwarz über. Die Haftfähigkeit nimmt mit steigernder Spannung ab.

Die roten Ueberzüge sind an der Luft unveränderlich, während die sehr dunklen sich nach und nach in Eisenoxydhydrat verwandeln, das keine Kohärenz mehr hat. Setzt man die Operation fort, so lagern sich auf die schon vorhandenen Niederschläge neue ab, und es wird eine grosse

Menge Sauerstoff übertragen. Diesen zwei Ursachen ist nicht nur der Farbenwechsel, sondern auch die Veränderung der Haftfähigkeit der abgelagerten Teilchen zuzuschreiben.

Die bei gewöhnlicher Temperatur erhaltenen Ueberzüge haften nicht so gut wie solche, die bei einer Temperatur von ca. 25° C erhalten wurden. Durch die Ausdehnung der Teile lagern sich die Moleküle des Eisenoxyds in den Zwischenräumen auf der Oberfläche ab und haften dadurch besser auf der Unterlage.

Die Quintessenz von den Becquerel'schen Angaben ist die folgende: Die in dem Säurealkalielement erzeugte Elektrizität wird einem durch Diaphragma in Kathoden- und Anodenraum geschiedenen Elektrolysenapparat zugeführt, wobei als Kathode Platin in verdünnter Salpetersäure, als Anode der zu überziehende Gegenstand in ammoniakalischer Lösung von Ferrohydroxyd verwendet wird. Unter diesen Bedingungen scheidet sich an dem Gegenstande je nach der Dauer und Führung des Prozesses Eisenoxyd in verschiedener Färbung und Haftbarkeit ab.

In dieser Abhandlung wirft Becquerel auch die Frage auf, ob es nicht möglich wäre, die poröse Zwischenwand zu ersparen und bei Anwendung einer genügenden Spannung direkt auf die ammoniakalische Lösung zu wirken. Diese Frage wird verneint, da ein Teil des Metalls sich auf dem negativen Platinblech niederschlagen würde, und der Elektrolyt auf diese Weise bald kein Metall mehr enthielte. Es soll an späterer Stelle gerade darüber noch einiges erörtert werden.

Ueber die Bereitung der Eisenlösung macht Mathey[1]) noch Angaben, aus denen zu ersehen ist, dass Becquerel eigentlich nur mit sehr verdünnten Eisensalzlösungen gearbeitet hat und deshalb wohl befürchten musste, bei Weglassung des Diaphragma die Eisensalzlösung zu erschöpfen. Mathey, welcher diese Angaben im Technologist veröffentlichte, weist ausdrücklich darauf hin, dass die Lösung des bei Zugabe von luftfreiem Ammoniak zu einer durch Kochen luftfrei gemachten Lösung von Ferrosulfat entstehenden

[1]) Dinglers Polytechnisches Journal, 1856, Bd. 141, S. 33.

Niederschlages nur bei Gegenwart einer Säure oder eines Ammonsalzes stattfindet. Er schlägt daher vor, die Eisensalzlösung stark sauer zu machen und erst dann eine entsprechende Menge von luftfreiem Ammoniak zuzufügen. Auch benützte Mathey zur Erzeugung des elektrischen Stromes andere Stromquellen. Während Becquerel als galvanischen Apparat eine einfache Kette anwendet, bestehend aus der alkalischen Bleisalzlösung einerseits und Salpetersäure andererseits, verwendet Mathey eine besondere kleine konstante Batterie von zwei Paaren, von der nicht bekannt ist, wie sie zusammengesetzt war. — Im übrigen decken sich seine Angaben mit denen Becquerels.

Die Herstellung der ammoniakalischen Ferrosalzlösung nahm ich folgendermassen vor:

In einem Kolben wurden 150 ccm einer 20 %igen Ferrosulfatlösung und 5 ccm konz. Schwefelsäure gegeben und die Lösung durch Kochen möglichst luftfrei gemacht (Bunsenventil). Würde man dieser Lösung ohne weiteres Ammoniak zufügen, so würde man einen Niederschlag von Ferro-Ferrihydroxyd erhalten, der sich nicht löst, da die wässerige Ammoniaklösung Luftsauerstoff enthält, der auf das in Lösung befindliche Ferrosalz oxydierend wirkt. Es hat sich als besser herausgestellt, gasförmiges Ammoniak in die saure Ferrusulfatlösung einzuleiten. Dies geschah in der Weise, das aus einer konz. Lösung (20 %) von Ammoniak, durch welche ein starker Wasserstoffstrom geleitet wurde, durch Erhitzen Ammoniakgas ausgetrieben, und solange in die schwefelsaure Ferrosulfatlösung eingeleitet wurde, bis sich die Lösung zu trüben begann. Bei zu grosser Ammoniakmenge scheidet sich schliesslich Ferrohydroxyd aus. Die elektrolytische Zelle hatte ich zuerst ganz nach Becquerel aufgebaut; sie bestand aus einem Becherglas, in welches eine Tonzelle als Anodenraum eingesteckt war. Der Tonzylinder wurde, nachdem der Niederschlag sich zu Boden gesetzt hatte, durch Wasserstoffdruck mit ammoniakalischer Ferrohydroxyd gefüllt.

Der Tonzylinder war durch einen mit einer Bohrung versehenen Stopfen luftdicht verschliessbar. Die Bohrung

enthielt ein Glasrohr, durch welches die Stromzuleitung zur Anode geführt war. Dieselbe bestand ebenso wie die Kathode aus Platinblech. Letztere befand sich in dem Becherglas in verdünnter Salpetersäure. Vor der Zusammensetzung des Apparates wurde die Anode peinlichst entfettet, um gleichmässige Niederschläge zu erhalten.

Um die Bedingungen für die günstigste Abscheidung des Eisenoxydes kennen zu lernen, wurde zuerst eine Reihe von Versuchen bei verschiedener Spannung ausgeführt. Die variable Spannung entnahm ich einem Gefällsdrahte, der mit einer Spannung von vier Volt verbunden war.

Bei **4** Volt Spannung ist an der Anode sofort mit Stromschluss eine Abscheidung wahrzunehmen. Der Niederschlag ist von rotbrauner Farbe und haftet auf dem Platinblech sehr schlecht. Er lässt sich mit benetztem Finger leicht abwischen. Lässt man den Strom länger geschlossen, so nimmt der Niederschlag, wie es auch schon Becquerel festgestellt, nach und nach dunklere Färbung an und wird noch weniger festhaftend und fällt schliesslich in Pulverform auf den Boden der Tonzelle. Der auf dem Blech sitzende Niederschlag löst sich leicht in verdünnter Salzsäure auf zu einer gelben Flüssigkeit, die mit Ferrocyankali geprüft, die erwartete Reaktion auf Ferrisalz zeigte.

Bei **3** Volt Spannung ist der erhaltene Niederschlag von gleicher Beschaffenheit. Seine Haftfähigkeit scheint gegenüber des bei vier Volt erzeugten Niederschlages besser zu sein, ist aber noch ausserordentlich schlecht. Dem Aussehen nach und dem Verhalten zu Ferrocyankali erweist er sich als der Ferristufe angehörig.

Eine wesentliche Aenderung in der Farbe und den Eigenschaften bemerkt man, wenn man die Fällung mit **2** Volt ausführt. Der Niederschlag erscheint ziemlich hell und haftet auch verhältnismässig gut an der Anode. Mit der Versuchsdauer wird aber der Niederschlag dunkler und die Haftfähigkeit nimmt zusehends ab.

Mit Abnahme der Spannung dauert es immer längere Zeit, bis der Niederschlag auf der Elektrode erscheint. Auch ist wegen der damit verminderten Stromstärke die Abschei-

dung verlangsamt. Daher waren bei Einschaltung von 1 Volt Spannung ca. 15 Minuten nötig, um eine vollständige Bedeckung der Elektrode zu bewerkstelligen. Dieser Versuch zeigte, dass die Färbung des Niederschlages bei Verringerung der Spannung immer heller wird und dass er gleichzeitig viel besser auf der Unterlage haftet, so lässt er sich mit dem nassen Finger nicht mehr abwischen, durch Kratzen mit dem Fingernagel kann er allerdings leicht entfernt werden.

Schliesslich wurde die Spannung auf 0,3 Volt herabgesetzt. Dieser geringen Spannung entsprechend musste die Elektrolyse 40 Minuten lang fortgesetzt werden. Der erhaltene Niederschlag zeigt gegen die andern eine total verschiedene Färbung. Während die andern ein mehr oder wenig helles Braun aufweisen, ist dieser Niederschlag grün gefärbt. Auch haftet er sehr gut an der Elektrode. An der Luft ist er aber unbeständig. Seine Färbung ändert sich über dunkelgrün, schwarz bis zu braun. Die Haftfähigkeit geht mit dem Uebergang in die rotbraune Farbe ziemlich verloren. Bei der Untersuchung des grünen Ueberzuges nach dem Lösen in verdünnter Salzsäure ergab sich, wie schon die Farbe des Niederschlags vermuten liess, die Anwesenheit der Ferrostufe.

Aus den rein physikalischen Eigenschaften des Ueberzuges, insbesonders aus seiner Farbe, lässt sich schon leicht ein Schluss auf die chemische Zusammensetzung desselben ziehen. Der bei grösserer Spannung erzeugte Ueberzug muss die höhere, der bei kleinerer Spannung — die niederere Oxydform des Eisens darstellen. Von einer quantitativen Analyse der Ueberzüge, wurde Abstand genommen, da einesteils die erhaltene Menge so gering war, dass die Untersuchung auf Ferro- und Ferrisalz nie einwandfreie Resultate liefern konnte, andernteils war die Luftbeständigkeit der bei kleiner Spannung erhaltenen Niederschläge so klein, dass schon in kürzester Zeit eine Oxydation stattfand. Ich begnügte mich deshalb vorerst damit, durch qualitative Untersuchungen Ferro- bezw. Ferrisalz in der salzsauren Lösung des Ueberzuges nachzuweisen.

Bei den bisherigen Versuchen wurde ein Diaphragma angewandt. Es hat sich herausgestellt, dass damit aber eine Reihe von Umständlichkeiten und Unannehmlichkeiten verbunden war; so konnte in erster Linie das Auftreten der Färbungen nicht erkannt werden, da doch die Anode sich in dem undurchsichtigen Tonzylinder befand. Infolge Diffusionsprozessen findet in der Tonzelle Abscheidung von Niederschlägen statt, die dieselbe verstopfen, den Stromdurchgang erschweren und ausserdem die Tonzelle unbrauchbar machen. Es wurden deshalb die weiteren Versuche ohne Diaphragma durchgeführt. Das Diaphragma hat nach Becquerel[1]) eigentlich nur den Zweck, die kathodische Metallabscheidung zu verhindern, wodurch die Konzentration der Lösung verringert würde. Bei meinen Versuchen brauchte ich darauf keine Rücksicht zu nehmen, da die Lösung an Eisen sehr konzentriert war und ausserdem gar nicht so lange verwendet werden konnte, da sie in verhältnismässig kurzer Zeit durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft unbrauchbar wird. Becquerel war ferner der Meinung, dass durch seine Anordnung eine schnellere und intensivere Oxydation des anodischen Ueberzuges infolge der Anwesenheit von Salpetersäure an der Kathode stattfindet. Doch ist diese Meinung eine irrige, als die Salpetersäure in kurzer Zeit durch das aus der Tonzelle eindiffundierende Ammoniak neutralisiert wird.

Die ammoniakalische Lösung von Ferrohydroxyd wurde daher in der Folge bei meinen Versuchen in einen luftdicht abgeschlossenen Glaszylinder gegeben, aus dem die Luft durch einen starken Wasserstoffstrom verdrängt wurde. Die Versuchsanordnung blieb im übrigen die gleiche. Als Elektroden dienten gut gereinigte und entfettete Platinbleche von einer Oberfläche von ca. 25 qcm. Die variable Spannung wurde, wie schon angegeben, einem Gefällsdraht, woran eine Spannung von vier Volt angelegt war, entnommen.

Es war zu erwarten, dass die erhaltenen Resultate an der Anode mit den unter den vorher geschilderten Bedingungen beobachteten nahezu vollständig übereinstimmen

[1]) Comptes Rendus, 1844, No. 6.

werden: Bei geringerer Spannung die Abscheidung des niederen, bei grösserer Spannung des höheren Oxydes.

Selbstverständlich musste sich in diesem Falle an der Kathode Eisen niederschlagen, wodurch infolge des veränderten Potentials dieser Elektrode die bei Einschaltung bestimmter Spannungen auftretenden Ströme verschieden gross sein mussten. Bei den in dieser Art ausgeführten Versuchen wurde die Spannung in kürzeren Abständen verändert, um dadurch eventuell feinere Unterschiede in dem an der Anode abgeschiedenen Produkt zu erhalten.

In folgender Tabelle sind die erhaltenen Resultate zusammengestellt:

Gefällsdraht	Spannung	Versuchsdauer	Kathode	Anode	Bemerkungen
10 cm	0,2 V	40 Min.	Eisenabsch.	Hell grüner festhaftender Ueberzug der sich an der Luft schnell verfärbt und hiebeibraunrot erscheint.	Der Niederschlag löst sich in verdünnter Salzsäure Mit Ferricyankalium zeigt die Lösg. die Ferrostufe an.
20 „	0,3 „	40 „	„		
30 „	0,5 „	40 „	„		
40 „	0,7 „	40 „	„		
50 „	0,9 „	30 „	„		
60 „	1,0 „	30 „	Eisenabsch. verbunden mit schwacher Wasserstoff entwicklg.	Der Ueberzug erscheint hellrot und haftet noch gut auf der Unterlage.	Die Niederschläg. entstehen in schon verhältnismässig kürzerer Zeit.
80 „	1,3 „	30 „			
90 „	1,5 „	20 „			
100 „	1,7 „	20 „	Eisenabsch. m. deutlich. Wasserstoff entwicklg.	Die Farbe des Ueberzuges wird allmählich dunkelrot; auch sinkt die Haftfähigkeit bedeutend.	Der Niederschlag lässt sich leicht mit dem Fingernagel abkratzen u. mit benetztem Finger abwischen
110 „	1,8 „	20 „			
120 „	2,0 „	15 „			
130 „	2,2 „	15 „			
140 „	2,4 „	15 „			
150 „	2,5 „	10 „			
160 „	2,7 „	10 „	Die Wasserstoffentw. wird stürmisch	Der dunkelrotbraune Ueberzug haftet sehr schlecht.	Bei längerer Versuchsdauer fällt der Niederschlag ab. Die Lösung in verdünnter Salzsäure zeigt mit Ferrocyankali die Gegenwart von Ferrisalzen.
170 „	2,8 „	5 „			
180 „	3,0 „	5 „			
200 „	3,4 „				
230 „	3,8 „		„		
240 „	4 „		„		

Aus dieser Versuchsreihe ist zu entnehmen, dass die Adhärenz des Ueberzuges mit dem Steigen der Spannung zusehends abnimmt. Während bei einer Spannung bis zu 1 Volt die Haftfähigkeit sehr gut ist, wird sie bei 2 Volt nur mässig, um dann darüber hinaus fast gleich null zu werden. Am auffälligsten ist die Aenderung der Zusammensetzung des Niederschlages mit der Spannungsänderung. Je höher die Spannung steigt, nimmt in dem anfänglich fast ausschliesslich aus Ferrohydroxyd bestehenden Niederschlag die Menge an Ferrihydroxyd zu und schon von 2,7 Volt an enthält der Niederschlag das Eisen nur in der Ferriform.

Es liegt nun die Vermutung nahe, dass der Uebergang der niederen Oxydationsstufe in die höhere kontinuierlich stattfindet, d. h., dass durch eine gegebene Spannung die Bildung einer bestimmten Oxydationsstufe nicht charakterisiert wird.

Auch bei dem Eisen-Nickelsuperoxydsammler, wo das Eisen bei der Entladung an der Kathode in einer alkalischen Lösung oxydiert wird, lässt sich nichts über einen bestimmten Vorgang, der eines der verschiedenen Oxyde Fe $(OH)_2$ Fe_3 $(OH)_8$ Fe $(OH)_3$ liefern könnte, aussagen.[1])

Dass in unserem Falle die gemachte Annahme berechtigt ist, wird noch dadurch bestärkt, dass „das Ferroion eine ausgesprochene Tendenz besitzt, in Ferriion überzugehen, insbesonders bei geringer Anwesenheit des Ferriions.“[2])

Um sich nun ein klares Bild für die anodischen Vorgänge zu machen, war es nötig, das elektromotorische Verhalten der erzeugten Uebergänge zu studieren.

Zersetzungsspannungsmessungen.

Es wurde daher eine Reihe von Zersetzungsspannungsmessungen ausgeführt, und die Versuchsanordnung von W. Nernst und L. Glaser[3]) und E. Bose gewählt[4]).

---

[1]) Förster, Elektrochemie wässeriger Lösungen.

[2]) Ostwald, Grundlinien der anorganischen Chemie. S. 586.

[3]) Zeitschrift für Elektrochemie, 1898, Bd. 4, S. 355, 373, 397.

[4]) Zeitschrift für Elektrochemie, 1899, S. 155.

Sie besteht darin, dass man ein grosses platiniertes Platinblech mit konstantem Potential und eine Spitze aus glattem Platindraht als Elektroden gegenüberstellt. Zwischen ihnen legt man eine gleichmässig anwachsende Spannung an. Die in einem sehr empfindlichen Galvanometer hervorgerufenen Ausschläge werden dann in einem Koordinatensystem als Ordinaten, die Spannungen dagegen als Abczissen aufgetragen. Durch einen Knickpunkt in der auf diese Art erhaltenen Kurve wird der Ort des Eintritts einer Zersetzung angegeben. Dadurch wird nur das Hervortreten eines neuen Elektrodenvorganges angezeigt. Ueber die Natur desselben erhält man dadurch keinen Aufschluss. Je nachdem die Spitze als Kathode oder Anode dient, lassen sich kathodische wie anodische Zersetzungsspannungen feststellen, die auf das Potential der konstanten Elektrode bezogen sind.

Als konstante Elektroden wurden verwendet die Normalkalomelelektrode bezw. die Zehntelnormalelektrode und die Wasserstoffelektrode. Für die Messungen in dem ammoniakalischen Elektrolyt erwies sich als konstante Elektrode eine Wasserstoffelektrode, deren Beschickung eine ammoniakalische Ammonsulfatlösung bildete, als am geeignetsten, da dadurch das Auftreten der Flüssigkeitspotentialen am besten, so weit wie überhaupt möglich, vermieden wird. Die Beschickung der Wasserstoffelektrode war wie folgt zusammengesetzt: 15 ccm destilliertes Wasser, 0,5 ccm konz. Schwefelsäure, 10 ccm konz. (20%) Ammoniak. Das Verhältnis der einzelnen Teile war so gewählt, wie sie in der ammoniakalischen Ferrohydroxyd-Lösung zur Anwendung gelangten. Die Elektrode bestand aus gut platiniertem Platinblech, das etwa zur Hälfte in die ammoniakalische Ammonsulfatlösung tauchte. Um die Elektrode mit Wasserstoff zu füllen, welcher eine Ammoniak- und Wassertension besitzt, wie die Beschickung selbst, wurde der aus Zink und Schwefelsäure entwickelte Wasserstoff nach der Reinigung mittels Silbernitrat und Kaliumpermanganatlösung durch eine Vorlage geleitet, die mit der gleichen Flüssigkeit wie die Elektrodenbeschickung gefüllt war.

Die angewandte ammoniakalische Wasserstoffelektrode ergab als Potential den konstanten Wert von +0,561 Volt, bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode als theoretischen Nullwert.

Bei der Messung wurde das Seitenrohr der Normalwasserstoffelektrode in 2 n Schwefelsäure getaucht, durch ein Heberohr stand diese mit einer Ammonsulfatlösung und letztere mit einer ammonikalischen Sulfatlösung, in welche das Seitenrohr der mit ammoniakalischem Ammonsulfat beschickten Wasserstoffelektrode tauchte, in Verbindung. Hiedurch lassen sich allerdings Flüssigkeitspotentiale nicht vermeiden, doch kann wegen der Anwendung einerseits alkalischer, andererseits saurer Lösung nichts geändert werden.

Die Messungen wurden in der Art durchgeführt, dass die ammoniakalische Wasserstoffelektrode als konstante Kathode diente, während als Anode eine in die ammoniakalische Ferrohydroxydlösung eintauchende Platinspitze diente. Die Flüssigkeit war in einem luftdicht abgeschlossenen U-förmigen Gefäss untergebracht. Die Ableitung zur Verbindung mit der Normalelektrode war die gleiche, wie bei der Bestimmung des Potentials der ammoniakalischen Wasserstoff-Elektrode angegeben. Der Gefällsdraht war an einen Akkumulator von 2 Volt Spannung angeschlossen. Die Ablesung der Galvanometerausschläge wurde immer 1 Minute nach Einschaltung der Spannung, die in Abständen von 0,1 bis 0,2 Volt wächst, vorgenommen, worauf eine Minute lang depolarisiert wurde.

Es liess sich kein anodischer Knickpunkt bestimmen, wie aus der folgenden Tabelle der gemessenen Werte zu ersehen ist, sie steigt vielmehr gleichmässig an.

1.			2.		
10 cm	6 Teilstr.		10 cm	6 Teilstr.	
20 „	25 „		20 „	27 „	
30 „	48 „		30 „	50 „	
40 „	75 „		40 „	79 „	
50 „	104 „		50 „	108 „	
60 „	132 „		60 „	137 „	
70 „	161 „		70 „	168 „	
80 „	190 „		80 „	190 „	

Nachdem so kein ausgezeichneter Punkt bei der anodischen Abscheidung zu ermitteln war, wurde unter Einbehaltung der

für die Zersetzungsspannung verwendeten Anordnung eine Reihe von Potentialmessungen während Stromdurchgangs an der Anode ausgeführt. Die Messungen geschahen nach dem Poggendorf'schen Kompensationsverfahren in der von Ostwald angegebenen Ausführungsform. Als Nullinstrument diente hiebei ein Kapilarelektrometer.

Da die Messungen bei Stromdurchgang ausgeführt wurden, so musste entweder das gemessene anodische Potential mit der Spannung proportional zunehmen, oder es musste ein Wert hiefür gefunden werden, der in der Differenz zum Vorhergemessenen stark abweicht.

Die erhaltenen Werte befinden sich in folgender Zusammenstellung:

10	cm	0,2159	Volt
20	„	0,4000	„
30	„	0,5456	„
40	„	0,7743	„
50	„	0,9635	„
60	„	1,1754	„
70	„	1,3001	„
80	„	1,5467	„
90	„	1,7398	„
100	„	1,9230	„

Aus diesen Messungen kann man entnehmen, dass das Potential im Verhältnis der angewandten Spannung wächst, sodass also die anodische Abscheidung allmählich erfolgt und ein bestimmter Punkt, an dem die verschiedenen Oxydationsstufen in einander übergehen, nicht zu konstatieren ist.

Die vorher ausgesprochene Vermutung, es handle sich hier um einen kontinuierlichen Vorgang, ist somit durch die Messung bekräftigt worden.

(Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass die elektrochemische anodische Abscheidung von Eisenoxyd aus ammoniakalischer Lösung von Ferrohydroxyd, wie in der Einleitung schon ausgeführt wurde, von Becquerel stammt. Anscheinend hat O. Faust diese Originalarbeiten nicht gekannt, denn in seiner Arbeit „Ueber den chemischen Vorgang an der Eisenelektrode im Junger-Edison-Akkumulator", [Zeit-

schrift für Elektrochemie, 1907, Bd. 13, S. 164] gibt der Verfasser Angaben zur Herstellung dieses Ueberzuges aus der ammoniakalischen Ferrohydroxydlösung, ohne auf Becquerel zu verweisen. Da in der Zusammenfassung am Schluss dieses Verfahren mit als Ergebnis der Arbeit angeführt ist, so könnte leicht der Eindruck erweckt werden, dass die Herstellung anodischer Ueberzüge aus der ammoniakalischen Ferrohydroxydlösung von Faust stamme).

Färbungsversuche auf verschiedenen Metallen.

Um nun die anodische Abscheidung aus der ammoniakalischen Ferrohydroxydlösung für die elektrolytische Metallfärbung zu verwerten, war es nötig, die Ueberzüge auch auf anderen Metallblechen herzustellen.

Die Verwendung als Anode in dem ammoniakalischen Bade schliesst die meisten Metalle und Legierungen wie Kupfer, Nickel, Zink, Messing und Neusilber aus, da dieselben hiebei selbst in Lösung gehen. Dagegen eignet sich in ganz besonderem Masse hiefür Eisen- und Stahlblech, welche Metalle einzig und allein für diese Versuche angewandt wurden.

Es ist eine bekannte Tatsache, dass die Farbe des galvanischen Ueberzuges umso lebhafter erscheint, als die Oberfläche des Grundmetalles hochpoliert ist. Die angewandten Eisenbleche waren auf Hochglanz poliert und hatten eine Oberfläche von ca. 25 cm^2 und wurden vor Gebrauch mit Wiener Kalk, der mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt wurde, elektrolytisch tadellos gereinigt und entfettet. Ein Platinblech von gleicher Oberfläche diente als Kathode. Die erhaltenen Resultate sind nachstehend zusammengefasst.

Bei Anwendung einer Spannung von 4 Volt scheidet sich an der Kathode schwammiges Eisen unter Wasserstoffentwicklung ab. An der Anode entsteht ein rotbrauner Ueberzug, der sehr schlecht haftet, und sich mit dem Fingernagel sehr leicht abkratzen lässt. Bei längerer Versuchsdauer fällt der Ueberzug ab.

Bei 3,5 Volt und 3 Volt scheidet sich ebenfalls Eisen unter Wasserstoffentwicklung an der Kathode ab. Der bei 3 Volt erhaltene Ueberzug an der Anode besitzt schon bessere Haftfähigkeit und lässt sich nicht mehr mit dem Finger von der Grundfläche abwischen. Die Farbe des Ueberzuges ist rotbraun.

Der nächste Versuch wurde mit einer Spannung von 2,5 Volt ausgeführt. Es entsteht dabei an der Anode ein schwarzgrüner Ueberzug, der im Verhältnis zu dem bei höherer Spannung gewonnenen eine viel bessere Haftfähigkeit besitzt. Beim Biegen und auf scharfer Kante springt jedoch der Niederschlag ab. An der Luft oxydiert er sich schnell und wird dabei rotbraun. Mit diesem Farbenumschlag geht die Haftfähigkeit vollständig verloren.

Einen wesentlichen Unterschied in der Haftfähigkeit besitzt der Überzug, welcher mit 2 und 1,5 Volt an der Anode niedergeschlagen wird. So lässt er sich nicht mehr abwischen; seine Haltbarkeit an der Luft ist gleich den vorherigen Überzügen sehr gering. Er oxydiert sich an der Luft unter Verfärbung zuerst zu grün-schwarz, dann rotbraun und verliert damit merklich seine Haftfähigkeit.

Einen in der Farbe viel helleren und sehr gefällig erscheinenden schönen grünen Überzug, der noch gut haftet, erhält man bei 1 und 0,5 Volt; wie die vorhergehenden Überzüge verfärbt er sich bald an der Luft und büsst damit seine Haftfähigkeit ein.

Geht man mit der Spannung noch weiter herunter, so erhält man bei 0,25 Volt einen grünen Überzug, der aber sehr schlecht haftet und an der Luft äusserst unbeständig ist und sich zu roter Farbe oxydiert.

Auch aus diesen Versuchen lässt sich aus der Farbe und dem Verhalten des anodischen Überzuges an der Luft auf seine Zusammensetzung in Bezug auf die vertretene Oxydationstufe leicht ein Schluss ziehen. Bei höherer Spannung entsteht die höhere, bei kleinerer Spannung die niedere Oxydationsstufe. Es ist ausserordentlich interessant zu betrachten, dass die bei grösserer Spannung erhaltenen Niederschläge schlecht haften, während bei einer Spannung von 2 Volt

und 1,5 Volt die Überzüge gute Haftfähigkeit aufweisen. Auch die Versuchsdauer übt einen Einfluss auf die Haftfähigkeit aus. Wird der Versuch längere Zeit durchgeführt, so bemerkt man, dass die Ablagerungen dicker werden, die Haftfähigkeit aber schlechter.

Um die Überzüge, welche bei einer niederen Spannung erhalten worden sind, festhaftend zu machen, empfiehlt Becquerel[1]) dieselben als Anoden in ein Wasserzersetzungsbad auf kurze Zeit zu bringen. Der Natur des Überzuges nach muss es ein schwach alkalisches Bad sein. Die Überzüge werden durch die Verwendung als Anode hiebei durch den freiwerdenden Sauerstoff langsam und vollständig in die höhere Oxydationsstufe übergeführt. Auch empfiehlt Becquerel die auf diese Weise erhaltenen Überzüge mit einem Firnis zu überziehen, um die Luftbeständigkeit derselben dadurch zu erhöhen.

Durch die Benützung der Metalle als Anoden in einer ammoniakalischen Ferrohydroxydlösung lassen sich auf denselben somit Farbentöne herstellen, die luftbeständig sind und an der Unterlage festhalten. Für die Technik wird diese Methode nur sehr beschränkte Anwendung finden können, da die Herstellung der ammoniakalischen Ferrohydroxydlösung umständlich ist und dieselbe sich verhältnismässig nur kurze Zeit an der Luft hält, sich oxydiert und dann nicht mehr gebrauchsfähig ist.

Becquerel führte die Versuche nur mit einer ammoniakalischen Ferrohydroxydlösung aus, obgleich es sehr nahe lag, auch ammoniakalische Manganlösungen auf die Brauchbarkeit zur Herstellung anodischer Überzüge zu prüfen.

Der folgende Teil der Arbeit umfasst die Untersuchung der anodischen Niederschläge aus einer ammoniakalischen Mangansalzlösung.

---

[1]) Comptes Rendus 1861, Bd. 52.

II.

Darstellung anodischer Überzüge aus einer ammoniakalischen Manganohydroxydlösung.

Bei der Elektrolyse einer ammoniakalischen Manganlösung ist anzunehmen, dass unter bestimmten Bedingungen an der Anode Mangansuperoxyd entsteht. Während man aber für die anodische Abscheidung von Mangansuperoxyd aus saurem Bade schon eine Reihe von zuverlässigen Angaben[1]) besitzt, nach denen unter Einhaltung der gegebenen Vorschriften Mangansuperoxyd sogar quantitativ an der Anode abgeschieden werden kann, fehlen derartige Angaben aber über die Abscheidung aus ammoniakalischer Lösung vollständig. Auch für die Herstellung galvanischer Überzüge von Mangansuperoxyd zu Zwecken der Metallfärbung sind schon grundlegende Versuche gemacht worden. In der Einleitung bei der Zusammenstellung der Ergebnisse auf dem Gebiete der Galvanochromie wurde hierüber schon eingehend berichtet. So verwendet schon Becquerel zum Zwecke des Erzielens von Anlauffarben und der Irisierung an Stelle von Bleilösungen solche von Manganochlorür, Sulfat und Accetat. Im D. R. P. Nr. 62476 geben Alexander und Artur Haswell ein Verfahren an, nach welchem aus einer Bleilösung in Verbindung mit einer Manganlösung anodische Überzüge erhalten werden, die sich insbesonders zum Brünieren von Eisen- und Stahlgegenständen eignen.

Die Herstellung einer ammoniakalischen Lösung von

[1]) Miller und Kiliani, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, 1903 S. 121.

Dietrich und Hassel, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft Bd. 34, S. 3266.

Manganohydroxyd lässt sich nur unter gewissen Bedingungen durchführen. Es kommt nur darauf an, dass die Lösung genügend Ammonsalze enthält und unter Luftabschluss gehalten wird, da sonst allmählich braune Niederschläge höherer Manganoxydverbindungen ausfallen.

Die für meine Untersuchungen verwendete ammoniakalische Lösung von Manganohydroxyd wurde wie folgt erhalten: Zu 150 ccm 20%iger Manganosulfatlösung wurden 5 ccm konz. Schwefelsäure gegeben und sodann 100 ccm konz. Ammoniak (20%) hinzugefügt.

Die Färbungsversuche wurden in einem Glaszylinder ausgeführt, der mit der so hergestellten ammoniakalischen Mangansalzlösung gefüllt und mit einem Gummistöpsel von der Atmosphäre abgeschlossen war. Die Elektroden, 2 Platinbleche von ca. 25 cm^2 Oberfläche, wurden durch die beiden im Gummistöpsel vorhandenen Bohrungen durch kurze Glasröhren geführt. Um die Spannung gleichmässig ansteigen zu lassen und so den Vorgang bei jeder Spannung beobachten zu können, war ein Gefällsdraht an einen Akkumulator angeschlossen.

Die erhaltenen Resultate sind in nebenstehender Tabelle zusammengefasst.

Fassen wir die Ergebnisse zusammen, so bemerken wir, dass auch hier, wie bei der anodischen Abscheidung aus der ammoniakalischen Ferrohydroxydlösung, die Oxydationsstufe des Überzuges von der Spannung abhängt. Während bei einer Spannung bis zu 1 Volt der Überzug hell- bis dunkelgrün gefärbt ist und sich mit Wasserstoffsuperoxyd oxydieren lässt, zeigt der bei einer höheren Spannung erzeugte Überzug dunkelbraune Farbe und lässt sich nicht weiter oxydieren.

Da das Mangan eine Reihe von Oxyden bildet, wie

$$M_nO,\ M_n^2O^3,\ M_n^3O^4,\ M_nO^2,$$

so ist hier die Möglichkeit vorhanden, dass je nach der Spannung das eine oder andere bezw. ein Gemisch von diesen Oxyden entsteht.

Gefällsdraht	Spannung	Bemerkung
10 cm	0,08 Volt	
20 „	0,17 „	Auch nach mehrstündigem Stromschluss tritt an der Anode kein Überzug auf.
30 „	0,25 „	
40 „	0,33 „	
50 „	0,41 „	Nach längerer Versuchsdauer, ca. $1\,^3/_4$ Std. entsteht ein matter, hellgrüner Überzug, der nur sehr schlecht haftet.
60 „	0,50 „	
70 „	0,58 „	
80 „	0,67 „	
90 „	0,75 „	Mit H_2O_2 und NH_3 benetzt wird der Überzug braun; er löst sich leicht in schwefliger Säure und mit H_2SO_4 angesäuerter Oxalsäure.
100 „	0,83 „	Der Überzug bildet sich schon nach kürzerer Zeit, ca. $^1/_2$—$^3/_4$ Std.; zeigt sonst das gleiche Aussehen und Verhalten.
110 „	0,92 „	
120 „	1,00 „	
130 „	1,09 „	Die Farbe des Überzuges wird allmählich dunkler und schliesslich braun; die Haftfähigkeit ist gut, mit HCl tritt Cl Entwicklung ein.
140 „	1,17 „	
150 „	1,25 „	
160 „	1,33 „	Der Überzug entsteht bald nach Stromschluss und haftet sehr gut.
170 „	1,42 „	
180 „	1,50 „	Im Beginn der Färbung zeigt der Überzug Lüsterfarben, die sich dann in braun verfärben.
190 „	1,59 „	Der braune Überzug haftet sehr gut; nach dem Trocknen mit einem weichen Tuche gerieben nimmt er Glanz an.
200 „	1,66 „	
210 „	1,75 „	
220 „	1,85 „	Die Haftfähigkeit des Überzuges nimmt deutlich ab.
230 „	1,92 „	
240 „	2,00 „	

Was die Haftfähigkeit des Überzuges betrifft, so steigt sie mit der Spannung und erreicht ihr Maximum bei ca. 1,75 Volt, um dann wieder zu fallen. Insofern ist ein Unterschied von der anodischen Abscheidung aus der ammoniakalischen Lösung von Ferrohydroxyd festzustellen, als hier ein Überzug erst bei 0,5 Volt auftritt, während bei Eisen schon bei geringster Spannung, ca. 0,17, Volt ein solcher festzustellen war.

Quantitative Untersuchungen der anodischen Überzüge.

Es war in erster Linie durch quantitative Untersuchungen festzustellen, welche Zusammensetzung die unter verschiedenen Bedingungen erhaltenen Überzüge aufweisen. Die quantitative Untersuchung der Überzüge bereitet insofern grosse Schwierigkeit, als die erhaltene Menge nur sehr minimal ist und dieselbe an der Luft geringe Beständigkeit aufweist. So tritt eine Oxydation der bei kleiner Spannung erzeugten Überzüge schon bei vorsichtigstem Trocknen ein. Die erhaltenen Überzüge wurden vor der Wägung mit Wasser, sodann mit Alkohol und Aether gut abgespült und kurze Zeit bei 40—50° im Trockenschrank getrocknet. Die Analyse wurde dann in der Weise ausgeführt, dass der gewonnene Überzug in Oxalsäure gelöst wurde und der Überschuss desselben mit Kaliumpermanganatlösung zurücktitriert.

Im folgenden sind die quantitativen Untersuchungen der Überzüge zusammengestellt.

1. Überzug bei 2-Volt Spannung.

Gewicht des Überzuges 0,0102 gr

1 cc $\frac{n}{10}$ Oxalsäure entspricht 0,00435 gr M_nO^2.

Bei der Titration gefunden 2,2 cc entsprechend 0,00957 gr M_nO^2. Der Überzug enthält somit 95,6 % M_nO^2

2. Überzug bei 1-Volt Spannung.

Gewicht des Überzuges 0,0091 gr

Verbraucht zur Titration 1,9 ccm $\frac{n}{10}$ Oxalsäure,

entsprechend 0,00827 gr $M_n O^2$.

Der Überzug enthält 90,8 % $M_n O^2$.

3. Überzug bei 0,66-Volt Spannung.

Gewicht des Überzuges 0,0148 gr

verbraucht zur Titration 3 ccm $\frac{n}{100}$ Oxalsäure,

entsprechend 0,0087 gr $M_n O^2$.

Der Überzug enthält 58,7 % $M_n O^2$.

Diese Untersuchungen zeigen deutlich, dass der Überzug, welcher bei einer grösseren Spannung erzeugt wurde, einen grösseren Gehalt an dem höheren Oxyde aufweist als der bei niederer Spannung erhaltene.

So weist der bei 2 Volt entstandene Überzug einen Gehalt von 95,6 % $M_n O^2$, während der bei 0,66 Volt nur 58 % $M_n O^2$ enthält.

Zersetzungsspannungsmessungen.

Es war wichtig festzustellen, ob hier wie bei der anodischen Abscheidung aus der ammoniakalischen Eisensalzlösung der Übergang der niederen Oxydationsstufe in die höhere kontinuierlich stattfindet oder ob durch eine ganz bestimmte Spannung die Entstehung der einen oder anderen Oxydform bedingt sei. Die Abscheidung des Mangansuperoxydes beginnt, wie aus den vorhergehenden Versuchen ersichtlich ist, bei einer Spannung von 0,4 Volt. Das Potential muss zwischen — 1,46 Volt und — 0,42 Volt liegen. Der erste Punkt gilt für das Potential einer Mangansuperoxydelektrode in einem 0,5 n $H_2 SO_4$ und $0{,}05_n$ $Mn SO_4$

Elektrolyt, der zweite für eine solche Elektrode in einer 0,1 n K O H Lösung.[1])

Aus dem Umstand, dass der angewandte Elektrolyt stark ammoniakalische ist, dürfte gefolgert werden, dass der Punkt nur wenig tiefer als — 0,42 Volt liegt.

Die Potentialmessungen wurden derart ausgeführt, dass als Anode eine feine Platinspitze und als Kathode eine Elektrode von konstantem Potential gewählt wurde. Hiezu eignet sich am besten eine Normalwasserstoffelektrode, die mit ammoniakalischem Ammonsulfat beschickt ist, und ein konstantes Potential von + 0,561 Volt, bezogen auf den theoretischen Nullwert einer Normalwasserstoffelektrode, aufweist. Der Kontakt zwischen der Anoden- und Kathodenflüssigkeit wurde dadurch bewerkstelligt, dass das Ableitungsrohr der Wasserstoffelektrode in eine Ammonsulfatlösung tauchte, die durch ein Heberohr mit einer ammoniakalischen Lösung von Ammonsulfat verbunden war; dieselbe stand durch eine Flüssigkeitssäule mit der ammoniakalischen Manganohydroxydlösung in Verbindung.

Mit dieser Versuchsanordnung wurde eine Reihe von Potentialmessungen an der Anode bei einer gleichmässig bis zu 2 Volt ansteigenden Spannung ausgeführt. Es war zu erwarten, dass das Potential der Anode proportional der angewandten Spannung steigt und durch einen besonderen Wert des anodischen Potentials der Beginn der Abscheidung des Mangansuperoxydes sich manifestiert.

Die gemessenen Werte sind in der nebenstehenden Tabelle zusammengestellt.

[1]) Förster, Elektrochemie wässeriger Lösungen 1905, S. 133. Zeitschrift für Physikalische Chemie, 1895, Bd. 18, S. 17.

Gefällsdraht	Spannung	Differenz
0 cm	+ 0,519 Volt	
5 „	+ 0,434 „	0,085
10 „	+ 0,332 „	0,102
15 „	+ 0,239 „	0 093
20 „	+ 0,141 „	0,097
25 „	— 0,043 „	0,184
30 „	— 0,054 „	0,011
35 „	— 0,152 „	0,098
40 „	— 0,249 „	0,097
45 „	— 0,346 „	0,097
50 „	— 0,445 „	0,099
55 „	— 0,536 „	0,091
60 „	— 0,633 „	0,097
65 „	— 0,731 „	0,098
70 „	— 0,829 „	0,098
75 „	— 0,928 „	0,099
80 „	— 1,026 „	0,098
90 „	— 1,223 „	0,099
95 „	— 1,321 „	0,098
100 „	— 1,414 „	0,093

Aus dieser Zahlenreihe ist zu entnehmen, dass die anodische Abscheidung kontinuierlich erfolgt und ein bestimmter Punkt, an dem die verschiedenen Oxydationsstufen ineinander übergehen, nicht zu konstatieren ist. Dagegen aber kommt der Beginn der Abscheidung und das Potential des entstandenen Produktes deutlich zum Ausdruck. Während eine gewisse Regelmässigkeit in der Differenz der anodischen Potentiale vor und nach Beginn der Abscheidung herrscht, weichen die Werte bei einer Spannung zwischen 20 und 25 cm des Gefälldrahtes, d. i. zwischen 0,4 und 0,5 Volt, auffallend von den vorhergehenden ab. Das Potential der Anode nimmt einen ihr zukommenden negativen Wert an und hiedurch

wird die auffallende Abweichung in der Differenz mit dem vorangehenden Wert des Potentials geschaffen. Von diesem Punkte an steigt das anodische Potential um gleiche Werte; die Differenz weicht nur in der dritten Dezimale um ein geringes ab, was wohl innerhalb der zulässigen Fehlergrenze liegt.

Es scheint also, dass in der Tat entsprechend den schon festgestellten Ergebnissen für die Abscheidung des Oxydes eine Spannung von 0,4 Volt nötig ist.

Färbungsversuche auf verschiedenen Metallen.

Ebenso wie bei der galvanischen Metallfärbung in der ammoniakalischen Eisenhydroxydlösung sich infolge der Verwendung als Anode die meisten Metalle und Legierungen zur Färbung nicht eignen und nur Eisen und Stahl hiezu geeignet erscheint, konnten auch hier nur die letztgenannten Metalle angewandt werden. Der aus der ammoniakalischen Manganohydroxydlösung anodisch erhaltene Überzug eignet sich in ganz hervorragender Weise zum Zwecke eines rostschützenden Überzuges auf Eisen und Stahl. Bekanntlich werden diese Metalle schon passiviert, wenn sie in alkalischer Lösung als Anoden verwendet werden. Diese Eigenschaft wird noch bedeutend dadurch erhöht, dass ein Überzug von hohem Oxydationspotentiale auf die Metalle niedergeschlagen wird.

Der Überzug scheidet sich in einer ausserordentlich gleichmässigen Schicht ab, besonders der bei 1,75 bis 2,5 Volt erzeugte Überzug besitzt grosse Adhärenz und haftet nicht nur auf ebener, sondern auch auf gekrümmter Fläche und scharfer Kante tadellos. Dadurch lässt es sich ermöglichen, dass das Eisen absolut vor Rost geschützt bleibt. Was gerade die Haftfähigkeit des Niederschlages bei mechanischer Beanspruchung betrifft, so ergab ein speziell angestellter Versuch die folgenden interessanten Ergebnisse. Es wurde ein Eisenblech vor der anodischen Behandlung cylinderisch abgebogen und darauf der Überzug hergestellt. Der Niederschlag ist braunschwarz gefärbt und haftet so fest, dass er auch dann nicht abblättert, wenn man das Eisenblech nach der Färbung

scharf abknickt; auch auf der scharfen Schnittkante haftet der Überzug sehr gut. Beim Reiben mit einem weichen Tuch wird der Niederschlag lebhaft glänzend. Dieser Überzug erweist sich als ausserordentlich widerstandsfähig gegen atmosphärischen Einfluss, sogar wie Versuche zeigten, gegen strömenden heissen Wasserdampf, nach welcher Behandlung er ebenso fest haftend und in seiner Farbe unverändert geblieben ist, wie gleich nach seiner Herstellung.

Um das Aussehen und die Eigenschaften der Niederschläge auch auf einer Eisenunterlage prüfen zu können, wurde eine ähnliche Versuchsreihe, wie sie bereits mit Verwendung einer Platinanode beschrieben, mit Eisen- und Stahlblechen durchgeführt.

Die Versuche wurden in einem Glascylinder vorgenommen. Die Kathode war ein Platinblech von ca. 25 cm^2 Oberfläche, die Anode das zu prüfende Eisen- oder Stahlblech, die vor ihrer Verwendung in schon angegebener Weise gut gereinigt und entfettet wurden.

Nachstehend sind die erhaltenen Resultate zusammengefasst.

Bei 4 Volt Spannung bildet sich an der Anode sofort mit Stromschluss ein Überzug, der die Farben dünner Blättchen besitzt. Lässt man den Strom weiter geschlossen, so nimmt der Niederschlag nach und nach eine dunklere Färbung an und erscheint sodann tiefschwarz. Er haftet nur sehr schlecht auf der Unterlage: blättert ab und lässt sich mit dem Fingernagel leicht abkratzen.

Bei 3,75 bis 3,25 Volt entsteht ein Niederschlag, welcher dieselben Eigenschaften aufweist, die Haftfähigkeit ist gegenüber dem bei 4 Volt erzeugten Niederschlag allerdings besser, so lässt sich der Überzug mit dem Fingernagel noch ganz gut abkratzen, hält aber an der Unterlage so gut fest, dass er von selbst nicht abblättert.

Eine wesentliche Änderung in den Eigenschaften des Überzuges ergibt sich, wenn zu seiner Herstellung eine Spannung von 3 bis 2,75 Volt aufgewendet wird. Der Niederschlag haftet dann so fest, dass er nicht mehr mit dem Fingernagel abgekratzt werden kann. Biegt man aber

ein so gefärbtes Eisenblech, so steht der Überzug auf gekrümmter Oberfläche auf und blättert sich ab; ebenso springt der Niederschlag auf der scharfen Schnittkante ab.

Wenn der Niederschlag bei geringerer Spannung hergestellt wird, so nimmt die Haftfähigkeit merklich zu; allerdings ist aber nun infolge der verminderten Stromstärke die Bildung des Überzuges etwas verlangsamt. Der Überzug entsteht bei einer Spannung von 2,5 bis 1,75 Volt nicht sofort nach Stromschluss, sondern erst nach wenigen Minuten und besitzt braunschwarze Farbe. Er haftet ausgezeichnet auf ebener und gekrümmter Fläche und scharfer Kante, beim Biegen springt er nicht ab und kann von der Unterlage nur durch Kratzen mit einem harten spitzen Gegenstand, wie z. B. mit dem Messer entfernt werden. Wie schon erwähnt, hält er sich an der Luft monatelang unverändert und heisser Wasserdampf greift ihn nur bei längerer Einwirkung schwach an. Das so gefärbte Eisenblech lässt sich gut mit einem weichen Tuch oder Leder polieren, wodurch es glänzend wird.

Verringert man die Spannung weiter, auf 1,5 und 1 Volt, so wird die Farbe des Überzuges immer heller, der Niederschlag erscheint hellbraun, die Haftfähigkeit sinkt aber so sehr, dass der Überzug mit benetztem Finger verwischt und mit dem Fingernagel leicht abgekratzt werden kann.

Wird die Spannung noch weiter herabgesetzt, so bis zu 0,5 Volt, so entsteht kein Niederschlag, auch bei längerer Versuchsdauer, mehr. Es ergibt sich hier ein gewisser Unterschied gegenüber der Platinanode, an welcher, wie schon früher bemerkt, das Auftreten des Niederschlages bei 0,4 Volt bemerkt worden ist. Über die zugrunde liegende Ursache lässt sich allerdings nichts näheres sagen.

Man ersieht aus der Zusammenstellung, dass ein gewisses Maximum der Haftfähigkeit der Überzug bei einer Spannung von 1,75 bis 2.5 Volt erreicht, darüber oder darunter wird die Adhärenz schlechter.

Für die Metalltechnik könnte natürlich allein der bei 2,5 bis 1,75 Volt erzeugte Niederschlag in Betracht kommen. der sich durch seine grosse Beständigkeit und Haftfähigkeit auf dem Eisen auszeichnet.

III.

Darstellung anodischer Überzüge aus einer ammoniakalischen Nickelsalzlösung.

Bei der Elektrolyse einer wässerigen Nickelammonsulfatlösung zwischen Nickelelektroden tritt unter gewissen Umständen an der Anode ein schwarzer Überzug von Nickelihydroxyd unter gleichzeitiger Entwicklung von Sauerstoff auf. Die Bildung des Nickelihydroxydes kann man in verschiedener Weise erklären. Am einfachsten ist es, anzunehmen, dass an der Anode Oxydation des Nickelsalzes bezw. der Nickelionen stattfindet, wobei das zweiwertige Nickel in dreiwertiges übergeht und sich mit Hydroxylionen vereinigt und als Nickelihydroxyd sich abscheidet. Eine andere Erklärung rührt von Pfannhauser her, doch erscheint dieselbe einigermassen gezwungen. Nach Pfannhauser[1]) ist das angewandte Nickelammonsulfat $(NH^4)_2 Ni (SO_4)_2 6 H_2O$ in wässeriger Lösung gespalten in 2 (NH^4) Ionen und Ni $(SO^4)_2$ Ionen. An der Anode werden die letzteren entladen und addieren sich an Nickelsulfat unter Bildung von Nickelisulfat. $Ni (SO^4)_2 + Ni SO_4 = Ni_2 (SO_4) 3$. Das gebildete Nickelisulfat, ein äusserst unbeständiges Salz, erleidet nun eine hydrolytische Spaltung unter Bildung von Nickelihydroxyd und freier Schwefelsäure. Das so gebildete Nickelihydroxyd scheidet sich dann an der Anode als festhaftender schwarzer Überzug ab.

[1]) Zeitschrift für Elektrochemie, Bd. 7, S. 698.

Verwendet man eine ammoniakalische Lösung, so scheidet sich ebenfalls an der Anode ein festhaftender Überzug von Nickelsuperoxyd ab. A. Thiel und A. Windelschmidt[1]) fanden bei der Ausführung von elektroanalytischen Nickelbestimmungen, dass diese Bildung von Nickelihydroxyd mit periodischen Erscheinungen verknüpft ist. Es zeigte sich nämlich, dass der entstandene Niederschlag sich wieder auflöst, von neuem entsteht und sofort; wobei Schwankungen in dem Zeiger des eingeschalteten Volt- und Ampèremeters zu beobachten waren. „Bei Bildung des Überzuges steigt die Spannung und fällt die Stromstärke, während bei der Lösung desselben die Änderungen im umgekehrten Sinne auftreten. Diese periodischen Schwankungen beginnen, wenn fast alles Nickel kathodisch ausgefällt ist und hören auf, wenn die Elektrolyse beendet ist; das Aufhören der Schwankungen kann als Endreaktion dienen. Die Veranlassung zur Wiederauflösung des Nickelsuperoxyd-Überzuges ist in der Einwirkung des Ammoniaks zu sehen, dessen Konzentration durch die Verschiebung der Stromverhältnisse in der Nähe der Anode geändert wird."

Die lösende Wirkung des Ammoniaks auf den Superoxydüberzug kann durch folgende Gleichung veranschaulicht werden:

$$3\,Ni_2O_3 + 2\,NH_4OH = 6\,NiO + 5\,H_2O + N_2.$$

Aus diesem Grunde finden wir in den zahlreichen Angaben über die kathodische Abscheidung des Nickels aus ammoniakalischen Lösungen insbesonders darauf verwiesen, dass Ammoniak im Überschuss vorhanden sein muss, um eine anodische Abscheidung zu verhüten.[2]) — Die Herstellung einer ammoniakalischen Nickellösung lässt sich mit möglichst geringem Aufwand von Ammoniak herstellen, wenn die Lösung Ammonsalz enthält. — Bei der vorliegenden Arbeit handelte es sich vorwiegend darum, die Bedingungen kennen zu lernen, unter welchen eine verhältnismässig grössere Menge des Superoxydes an der Anode ent-

[1]) Zeitschrift für Elektrochemie Bd. 12, S. 737.

[2]) Zeitschrift für analytische Chemie, Bd. XI, S. 11, 16, 346.

steht. Es mussten also die Versuche auf Grund der geschilderten Erwägungen in einer Lösung, die möglichst wenig Ammoniak enthielt angestellt werden.

Es wurde deshalb eine Nickelammonsulfatlösung angewandt, der bis zu einem deutlichen Farbenumschlag verdünntes (7 % iges) Ammoninak zugegeben wurde. Blanke Platinbleche von einer Oberfläche von ca. 20 cm^2 dienten als Elektroden. Für jeden Versuch mussten sie in schon beschriebener Weise gereinigt und entfettet werden. Um die Ergebnisse bei verschiedener Spannung beobachten zu können, wurde eine 4 Volt Leitung an einen Gefällsdraht angeschlossen.

Nachstehend sind die Versuche bei verschieden zusammengesetzten Elektrolyt zusammengefasst.

1. Zu 25 ccm einer n Nickelammonsulfatlösung wurden 15 ccm verdünntes Ammoniak gegeben.

   Bei einer Spannung von 0,17 bis 1,68 Volt (entsprechend 10 bis 120 cm des Gefällsdrahtes) und einer Versuchsdauer bis zu 2 Stunden war keine Abscheidung weder anodisch noch kathodisch wahrzunehmen.

   Bei 1,92 Volt ist an der Kathode schwache Wasserstoffentwicklung zu bemerken. Die Anode überzieht sich mit einem schlecht haftenden schwarzbraunen Überzug, der bei Stromunterbrechung sich rasch wieder löst.

   Wird die Spannung erhöht auf 2,38 Volt, (140 cm) so findet an der Kathode schon deutliche Wasserstoffentwicklung statt, und es scheidet sich Nickel, dunkel gefärbt und blätterig, ab. Der an der Anode entstandene Überzug ist schwarzbraun gefärbt und haftet mittelmässig; so kann er mit benetztem Finger nicht mehr abgewischt werden. Trocknet man den Überzug im Trockenschrank, so nimmt er die Farbe dünner Blättchen an.

   Bei Anwendung einer Spannung von 2,53 bis 2,89 Volt (150 bis 170 cm des Gefällsdrahtes) zeigt der anodische Überzug gleich bei seiner Herstellung

die schönen Lüsterfarben. Eine Verschiedenheit in der Haftfähigkeit ist insofern festzustellen, als der Niederschlag nicht nur auf ebener Fläche, sondern auch auf gekrümmter Fläche und scharfer Kante gut haftet.

Über diese Spannung hinaus wird die anodische und kathodische Gasentwicklung stürmisch. Der anodisch gebildete Überzug haftet nun so schlecht auf der Unterlage, dass die an derselben aufsteigenden Gasbläschen im Stande sind, denselben abzustossen.

Fasst man die Ergebnisse zusammen, so sieht man, dass die erzeugten Überzüge an der Anode bei einer Spannung von 2,5 bis 3 Volt am besten haften. Sie besitzen durchwegs die Farben dünner Blättchen, die in stärkeren Schichten dunkel bis schwarz erscheinen. „Diese Erscheinung, die Durchsichtigkeit in dünnen Schichten, ist eine Eigentümlichkeit der elektrolytischen Superoxyde. Bei den Metallen wird sie auch für die dünnsten Schichten nicht angetroffen“ [1]).

Aus verdünnter und konz. Salzsäure entwickeln sie Chlor und lösen sich dann glatt auf, dagegen greift konz. Salpetersäure sogar in der Wärme dieselben nicht an.

Das kathodisch-abgeschiedene Nickel ist dunkel gefärbt und scheidet sich blätterig auf dem Platinblech ab.

2. Der nächste Versuch wurde in einem Elektrolyten ausgeführt, der auf 25 ccm n Nickelammonsulfatlösung 10 ccm verdünntes Ammoniak enthielt.

Auch hier war weder an der Anode noch an der Kathode bei einer verwendeten Spannung bis zu 1,5 Volt nichts wahrzunehmen.

Dagegen tritt bei 2 Volt Spannung kathodisch Nickelabscheidung ein. An der Anode entsteht unter schwacher Gasentwicklung ein gelbbrauner miss-

[1]) Zeitschrift für anorganische Chemie, Bd. 33, S. 17.

farbiger Überzug, der sehr schlecht haftet und leicht mit dem Fingernagel abgekratzt werden kann.

Bei 2,5 Volt besitzt der anodische Überzug, ebenso wie der aus dem vorher angegebenen Elektrolyten erhaltene, Lüsterfarben. Die Haftfähigkeit ist soweit gestiegen, dass der Niederschlag nicht mehr abgekratzt werden kann, sondern gut an der Unterlage haftet, und einem ziemlich starken Reiben widersteht. Bei 3 Volt ist die Gasentwicklung stürmisch und der erhaltene anodische Überzug zeigt Anlauffarben, die aber nur schlecht haften; der Überzug blättert leicht ab.

3. Um mit der hinzugegebenen Ammoniakmenge noch weiter zurückzugehen, wurden nun zu 25 ccm n Nickelammonsulfatlösung nur 5 ccm verdünntes Ammoniak gegeben. Die Lösung verfärbt sich nur sehr schwach, entsprechend dem minimalen Zusatz von Ammoniak.

Es war hier zum Unterschiede von den beiden früheren Versuchen schon bei einer Spannung von nur 1 Volt an der Anode ein Überzug zu bemerken, der messinggelb gefärbt war und eine sehr geringe Haftfähigkeit besass, sodass er leicht mit dem Finger verwischt werden konnte. Beim Trocknen an der Luft verfärbte er sich und nahm deutlich die Farbe dünner Blättchen an.

Bei einer Spannung von 1,5 Volt nimmt die Haftfähigkeit des Überzuges zu, sodass er schon gut haftet und nicht mehr verwischt werden kann. Im übrigen verhält er sich wie der bei 1 Volt erzeugte.

Erhöht man die Spannung weiter, so tritt eine Verminderung der Haftfähigkeit ein, so besitzt der bei 2 Volt hergestellte Überzug eine geringe Haftfähigkeit, er zeigt direkt nach der Herstellung Lüsterfarbe.

Nahezu gleich null wird die Adhärenz des Überzuges bei einer Spannung von 3 Volt und darüber. Der Niederschlag wird von den aufsteigenden Gasbläschen von der Unterlage abgestossen.

Aus dieser Zusammenfassung der Ergebnisse bei verschieden zusammengesetzten Elektrolyten kann man entnehmen, dass die verminderte Zugabe von Ammoniak von nur geringem Einflusse auf die Eigenschaften und Menge des anodischen Überzuges ist. Deshalb wurden die weiteren Versuche derart gestaltet, dass zu einer n Nickelsulfatlösung wechselnde Mengen Ammonsulfat und Ammoniak gegeben wurden.

1. Zu 25 ccm einer n Nickelsulfatlösung wurden 5 ccm n Ammonsulfat und 5 ccm verdünntes Ammoniak gegeben.

Hier tritt schon bei einer Spannung von 1 Volt ein hellbrauner Überzug an der Anode auf, der gut haftet.

Bei 1,5 Volt wird der Überzug allmählich dunkler gefärbt und verliert seine Haftfähigkeit.

Steigert man die Spannung auf 2 Volt, so haftet der erhaltene dunkelbraune Überzug nur sehr schlecht.

Darüber hinaus wird der anodisch gebildete Überzug immer weniger haftend, an Stelle der früheren einheitlichen Farbe wird er jetzt fleckig.

Durch die Änderung des Elektrolyten in Bezug auf seinen Gehalt an Ammonsulfat konnte somit ebenfalls keine merkliche Verschiedenheit in den Eigenschaften des anodisch erhaltenen Überzuges wahrgenommen werden.

Um die Zusammensetzung des Elektrolyten weiter zu variieren, und die günstigen Bedingungen für die Bildung des anodischen Überzuges festzustellen, wurden die Versuche in der Weise geändert, dass an Stelle des Ammoniumsulfates Ammoniumpersulfat trat, welches in wechselnder Menge zum Elektrolyten zugegeben wurde. Durch die Anwendung des Ammoniumpersulfates sollte eine schnellere und intensivere Sauerstoffentwicklung an der Anode herbeigeführt werden und damit hoffte ich eine reichere Oxydbildung zu erzielen.

Der Elektrolyt war wie folgt zusammengesetzt: Zu 25 ccm n Nickelsulfatlösung wurden 5 ccm einer ge-

sättigten Ammoniumpersulfatlösung und 10 ccm verdünntes Ammoniak gegeben.

Auch hier wurden die Versuche bei verschiedener Spannung vorgenommen.

Bei einer Spannung von 1 Volt entsteht an der Anode bald nach Stromschluss ein schöner gelbbrauner Überzug, der aber nur sehr schlecht haftet und mit dem Finger leicht abgewischt werden kann. Erhöht man die Spannung auf 2 Volt, so ist eine anodische Gasentwicklung wahrzunehmen, verbunden mit einer Abscheidung eines gelbbraunen Überzuges, der nach kurzer Zeit Lüsterfarben annimmt. Die Haftfähigkeit des erhaltenen Überzuges ist sehr gering.

Bei Anwendung von 3 Volt wird die Gasentwicklung an der Anode sehr stark und der Überzug, welcher die Farben dünner Blättchen aufweist, haftet sehr schlecht.

2. Bei Anwendung der doppelten Menge von Ammoniumpersulfat ergaben sich wenig abweichende Resultate und auch hier konnte bei keiner Spannung ein brauchbarer gut haftender Überzug erhalten werden, wie aus der nachstehenden Zusammenfassung zu ersehen ist.

Bei 1 Volt Spannung entsteht ein gelbbrauner sehr schlecht haftender Überzug an der Anode, bei 2 Volt ein etwas dunklerer Überzug, ebenfalls nicht haftend. Mit der Abscheidung des Überzuges ist eine gleichzeitige anodische Gasentwicklung verbunden.

Wie bei den bisherigen Versuchen tritt bei 3 Volt Spannung eine stürmische Gasentwicklung ein; der dunkelgrüne abgeschiedene Überzug, der nur sehr schlecht haftet, wird durch die aufsteigenden Gasbläschen von der Unterlage abgestossen.

Ich führte noch einige Versuche mit einem Zusatz von glycerinsaurem Ammon aus. Dasselbe verursacht nach dem D. R. P. 201 663 bei der Nickelfällung die Abscheidung dunkler Niederschläge von Nickel an der Kathode. Inwiefern auf die anodische Abscheidung dieser Zusatz von Bedeutung ist, sollten die folgenden Versuche feststellen.

Zu 25 ccm einer n Nickelsulfatlösung wurden 10 ccm einer glycerinsauren Ammonlösung und 10 ccm Ammoniak gegeben.

Hiebei ist zu bemerken, dass zum Unterschiede von den früheren Versuchen bei einer Spannung von 1 Volt keine Abscheidung auch bei längerer Versuchdauer wahrzunehmen ist.

Beträgt die Spannung 2 Volt, so tritt an der Anode nach ca. 10 Minuten ein gelbbrauner Überzug auf, der keine Haftfähigkeit besitzt.

Wird die Spannung auf 3 Volt erhöht, so entsteht unter Gasentwicklung an der Anode ein schöner rostbrauner Überzug, der bei weiterem Verlauf der Elektrolyse die schönen Lüsterfarben annimmt. Der Niederschlag haftet mittelmässig; beim Trocknen wird er schwarzgrau und fällt ab.

Die Resultate verändern sich kaum, falls man die Menge des glyzerinsauren Ammon ändert. Sein Zusatz zur ammoniakalischen Nickelsalzlösung übt keinen besonderen Einfluss auf die Erzeugung des schwarzen Nickelhydroxydes aus. Die anodische Metallfärbung kann daher aus der Anwendung des glycerinsauren Ammon keinen Erfolg erwarten.

Die Versuche, die ausgeführt wurden, um auf poliertem Eisen- und Stahlblech, ebenso wie auf vernickeltem Messingblech, die anodische Abscheidung aus der ammoniakalischen Nickelsalzlösung herbeizuführen, hatten ebenfalls nur geringen Erfolg in Bezug auf die Verwendbarkeit zur Galvanochromie.

So wurde bei einer Spannung von 1 Volt auf poliertem, tadellos gereinigtem und entfettetem Stahlblech ein matter grüner Überzug erhalten, der nur sehr schlecht haftete und mit benetztem Finger sich leicht abwischen liess.

Ein weit mehr geeigneter Überzug zur Färbung entsteht bei Verwendung einer Spannung von 2 Volt. Der Überzug ist braun gefärbt, hat nicht gefälliges Aussehen und haftet ziemlich gut. Auf gekrümmter Fläche und scharfer Kante springt er nicht ab, lässt sich sogar mit einem weichen Leder gut polieren.

Die Haftfähigkeit sinkt merklich bei Einschaltung einer Spannung von 3 Volt. Der erhaltene Überzug ist anfangs gelbbraun gefärbt, wird bei weiterer Elektrolyse aber dunkelbraun und haftet nur mittelmässig.

Erhöht man die Spannung, auf 4 Volt, so entsteht ein fleckiger und ungleich gefärbter Überzug, der nur sehr schlecht haftet.

Quantitative Untersuchungen der anodischen Überzüge und Stromausbeutemessungen.

Bei den Nickelsammlern spielen die höheren Oxyde des Nickels eine Rolle. Es besteht die aktive Masse der positiven Elektrode aus gefälltem Nickelhydroxyd, der Elektrolyt aus Kalilauge. Während Förster[1]) annimmt, dass bei der Formierung des Akkumulators, das Nickelhydroxyd durch die elektrolytische Oxydation in das allein als beständig bekannte Nickelhydroxyd $Ni(OH)_3$ übergeht, soll nach Edison und Marsh[2]) ein Oxyd, welches der Formel NiO_2 entspricht, entstehen. J. Zedner fand aus zahlreichen Analysen und Versuchen, dass das an der Anode entstehende Oxydationsprodukt, wasserhaltiges Ni_2O_3 darstellt.[3])

Zedner[3]) stellte fernerhin fest, dass die Hydrate chemische Hydrate und nicht Absorptionshydrate darstellen und folgende Zusammensetzung besitzen. $Ni_2O_3\ 6\ H_2O$ und $Ni_2O_3\ 3\ H_2O$. Die Existenz eines dazwischen liegenden Hydrates hält Zedner für ausgeschlossen. Der von ihm benutzte Elektrolyt bestand aus einer wässerigen Lösung von Nickelsulfat (10 gr in 70 ccm Wasser) der 3 ccm konz. Ammoniak zugegeben wurde. Die Lösung blieb noch grüngefärbt und klar.

Elektrolysiert man dagegen eine Lösung, die $Ni(OH)_2$ enthält, niedergeschlagen aus einer wässerigen Lösung von Nickelsulfat mit Natronhydroxyd, so entsteht an der Anode ein braunschwarzer Niederschlag, der nach den Untersuchungen von H. Riesenfeld[4]) Hydrate des Nickelsuperoxydes darstellt und zwar entsteht ein Tetrahydrat $Ni_2O_3\ 4\ H_2O$ und ein Hydrat, dem die Formel $Ni_2O_3\ 2\ H_2O$ zukommt. Diese Analysen stehen im Einklang mit der Arbeit von

[1]) Förster, Elektrochemie wässeriger Lösungen, Leipzig 1905, S. 155.

[2]) Zeitschrift für Elektrochemie, Bd. 11, S. 809. J. Zedner. A. E. Kennely, Elektric world and Engineer, 1901, 37, S. 867, 38. S. 136.

[3]) Zeitschrift für Elektrochemie Bd. XII, S. 463.

[4]) Zeitschrift für Elektrochemie Bd. XII, S. 623.

W. Wernicke,[1]) der schon viel früher die durch Elektrolyse darstellbaren Superoxyde, wie Blei-, Mangan-, Wismuth-, Kobalt- und Nickelsuperoxyd untersuchte und feststellte, dass dieselben Hydrate von der Zusammensetzung $RO_2 H_2O$ oder $R_2 O_3 2 H_2 O$ darstellen. Für das Nickelsuperoxydhydrat gilt die Zusammensetzung $Ni_2 O_3 2 H_2 O$.

In einer weiteren Arbeit von Förster[2]) über die chemische Zusammensetzung der Nickelsuperoxydelektrode, unter Berücksichtigung der von Zedner, Riesenfeld und insbesondere von J. Bellucci und E. Clavari (Gazz. Chem. Ital. 36, 1. S. 58. 1906) erhaltenen Resultate stellt Förster als Ergebnis dieser Untersuchungen fest, dass in der geladenen Nickelsuperoxydelektrode eine feste Lösung von $Ni O_2$ und $Ni_2 O_3$ vorliegen muss, denn bei allen Oxydationen des Nickeloxyduls entsteht primär ein Nickeldioxyd.

Was nun die Herstellung grösserer Mengen des anodischen Produktes anbetrifft, so ist infolge der periodischen Bildung und Wiederauflösung[3]) eine natürliche Grösse gegeben. So konnte Zedner[4]) aus einer ammoniakalischen Nickelsalzlösung als grösste Menge einen Überzug von 0,02 gr erhalten, welcher Wert weder durch Konzentrations- noch Stromdichteänderungen erhöht werden konnte. Aus einer Nickellösung mit weinsaurem bezw. essigsaurem Alkali konnte trotz mannigfaltigster Variierung der Versuchsbedingungen nicht mehr als 0,005 bis 0,01 gr anodisch niedergeschlagen werden.

Ich benutzte als Elektrolyten eine Lösung von 200 ccm n Nickelammonsulfat (chemisch rein, Co frei) zu der 20 ccm verdünntes Ammoniak ($s = 0{,}97$ entsprechend 7%) gegeben wurde. Die Lösung wurde nun in ein durch einen Gummistöpsel luftdicht verschlossenes cylindrisches Gefäss gegeben und die Elektroden, 2 tadellos gereinigte und entfettete blanke Platinbleche, durch kurze Glasröhren, die durch kleine Gummistöpsel luftdicht abgeschlossen waren, geführt. Zur Scheidung

[1]) Poggendorfsche Annalen, Bd. 141, S. 109—123.
[2]) Zeitschrift für Elektrochemie Bd. XIII, S. 423.
[3]) Zeitschrift für Elektrochemie Bd. XII, S. 737.
[4]) Zeitschrift für Elektrochemie Bd. XI, S. 810.

des Kathoden- und Anodenraumes befand sich die Kathode in einem porösen Tonzylinder. Um den an der Anode sich entwickelnden Sauerstoff aufzufangen und zu messen, wurde die Anode durch ein T-förmig gebogenes Glasrohr geführt, welches mit einem Eudiometerrohr mit Niveaukugel verbunden war. Die Beschickung des Eudiometerrohres bildete Wasser, dem etwas Schwefelsäure zugegeben wurde, zur Bindung des mitgerissenen Ammoniakgases, weil sonst das Volumen des entwickelten Sauerstoffes beeinflusst würde. In den Stromkreis war auch ein Kupfervoltameter (150 Gewichtsteile Cu SO_4, 50 Gew. Tl. konz. $H_2S\,O_4$, 50 Gew. Tl. Alkohol und 1000 ccm Wasser) eingeschaltet.

Die Analyse des anodischen Überzuges beschränkte sich auf die Bestimmung des darin enthaltenen „aktiven" Sauerstoffes und geschah in der Weise, dass, nachdem der Überzug mit destilliertem Wasser gut ausgewaschen und im evakuierten Exikator über konz. Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet war, derselbe in mit Schwefelsäure angesäuerte Jodkaliumlösung gebracht wurde. Das ausgeschiedene Jod wurde durch Titration mit $^1/_{100}$ n Natriumthiosulfatlösung bestimmt.

Die Analyse des Überzuges weiter auszudehnen, das darin enthaltene Nickel und die Hydratbestimmung auszuführen, würde zu weit führen. Diese Untersuchungen erfüllen ja für sich abgeschlossene grosse Arbeiten, die schon angeführt wurden.

Die bei den Untersuchungen über Stromausbeute und die Analyse des anodischen Überzuges gewonnenen Resultate finden sich nachstehend.

Verwendet man zur Erzeugung des anodischen Überzuges eine Spannung von 4 Volt, so findet an der Anode stürmische Gasentwicklung statt. Der Überzug entsteht sofort nach Stromschluss, wird aber durch die aufsteigenden Gasbläschen mitgerissen, weshalb keine quantitative Untersuchung vorgenommen werden konnte.

Bei einer Spannung von 3 Volt entsteht der Überzug ebenfalls bald nach Sromschluss, haftet aber an der Anode fest genug, um durch das aufsteigende Gas nicht abgestossen

zu werden. Der Strom wurde 20 Minuten lang durchgeschickt und der entstandene anodische Überzug ohne Stromunterbrechung ausgewaschen. Die Anode des ammoniakalischen Bades wurde sodann über konz. Schwefelsäure im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Das Gewicht des erhaltenen Überzuges betrug 0,0070 gr. Zur Titration des ausgeschiedenen Jodes wurden 5 ccm $^1/_{100}$ n-Natriumtiosulfatlösung benötigt.

1 ccm $^1/_{100}$ n $Na_2S_2O_3$ entspricht 0,00008 gr Sauerstoff,
5 ccm $^1/_{100}$ n $Na_2S_2O_3$ entsprechen 0,0004 gr Sauerstoff.

Der Niederschlag enthält somit an aktivem Sauerstoff 0,0004 gr, was 5,71 % gleichkommt.

In der Eudiometerröhre waren 8 ccm Sauerstoff bei einer Temperatur von 18° und 718 mm Barometerstand abzulesen, diese entsprechen 0,00992 gr.

Das Gewicht des ausgeschiedenen Kupfers betrug 0,0567 gr. Daraus berechnet sich das Gewicht des gesamtentwickelten Sauerstoffs zu 0,01426 gr.

Zur Oxydation des Überzuges wurden somit verbraucht

$$\begin{array}{r} 0{,}01426 \text{ gr} \\ -\ 0{,}00992 \text{ „} \\ \hline 0{,}00434 \text{ gr.} \end{array}$$

In Bezug auf den entwickelten Sauerstoff beträgt die Stromausbeute 30,43 %.

$$0{,}01426 : 0{,}00434 = 100 : x;\ x = 30{,}43\ \%.$$

Die Stromausbeute für den aktiven Sauerstoff beträgt 2,8 %.

$$0{,}01426 : 0{,}0004 = 100 : x;\ x = 2{,}8\ \%.$$

Mit 2 Volt Spannung entsteht wie bei dem früheren Versuch gleich nach Stromschluss an der Anode ein anfangs messinggelb gefärbter Überzug, der dann grün wird und zuletzt rotgrün irisierend erscheint. Die Elektrolyse wurde 45 Minuten lang ausgeführt.

Das Gewicht des Überzuges betrug 0,0071 gr, zur Titration wurden verbraucht 6,8 ccm $\frac{n}{100}$ Na_2SO_3; der Überzug enthält somit 0,00054 gr oder 7,61 % aktiven Sauerstoff.

Von dem unverbrauchten Sauerstoff waren bei t = 18 und p = 715 mm 2 ccm entsprechend 0,00247 gr in der Eudiometerröhre.

Insgesamt wurden entwickelt 0,004 gr Sauerstoff, die dem abgeschiedenen Kupfer von 0,0159 gr entsprechen.

Zur Oxydation des Niederschlages wurden somit verbraucht

$$\begin{array}{r} 0{,}00400 \text{ gr} \\ -\ 0{,}00247 \text{ „} \\ \hline 0{,}00153 \text{ gr} \end{array}$$

was einer Stromausbeute von 38,25 % gleichkommt.

$$0{,}004 : 0{,}00153 = 100 : x;\quad x = 38{,}25.$$

Die Stromausbeute für den aktiven Sauerstoff beträgt 13,5 %.

$$0{,}004 : 0{,}00054 = 100 : x;\quad x = 13{,}5.$$

Der Versuch wurde wiederholt und unter den gleichen Bedingungen bei einer Versuchsdauer von 45 Minuten ausgeführt.

Gewicht des Überzuges = 0,0084 gr; enthält an aktivem Sauerstoff 0,00069 gr, da zur Titration des ausgeschiedenen Jodes 8.6 ccm $^1/_{100}$ n $Na_2S_2O_3$ verbraucht wurden; prozentual beträgt der Gehalt an aktivem Sauerstoff 8,33 %.

Unverbrauchter Sauerstoff bei 19° und 714 mm Druck 2 cc = 0,00245 gr.

Während dieser Zeit hat sich 0,0130 gr Kupfer niedergeschlagen, welche 0,0033 gr Sauerstoff entsprechen.

Zur Oxydation des Überzuges wurden also verbraucht

$$\begin{array}{r} 0{,}0033 \text{ gr} \\ -\ 0{,}0025 \text{ „} \\ \hline 0{,}0008 \text{ gr} \end{array}$$

was einer Stromausbeute von 24,24 % entspricht.

$$0{,}0033 : 0{,}0008 = 100 : x;\quad x = 24{,}24\ \%.$$

Die Stromausbeute für den aktiven Sauerstoff beträgt 20,9 %

$$0{,}0033 : 0{,}00069 = 100 : x;\quad x = 20{,}9\ \%.$$

Bei dem dritten Versuch unter gleichen Bedingungen und bei einer Versuchsdauer von 25 Minuten wurden folgende Werte erhalten. Gewicht des Überzuges 0,0066 gr.

Zur Titration verbraucht 4,3 ccm $\frac{n}{100}$ $Na_2S_2O_3$. Daraus ergibt sich der Gehalt an aktivem Sauerstoff 0,00034 gr = 5,15 %.

Unverbrauchter Sauerstoff in der Messröhre 1 ccm bei 19° und 715 mm = 0,001225 gr.

Insgesamt entwickelter Sauerstoff aus dem Gewicht des abgeschiedenen Kupfers = 0,0111 gr zu 0,00279 gr berechnet.

Zur Oxydation des Niederschlages verbraucht

0,00279 gr
— 0,00123 „
0,00156 gr

Dieses entspricht einer Stromausbeute von 55,91 %.

0,00279 : 0,00156 = 100 : x; x = 55,91 %.

Die Stromausbeute für den aktiven Sauerstoff beträgt 12,18 %.

0,00279 : 0,00034 = 100 : x; x = 12,18 %.

In folgender Tabelle sind die erhaltenen Werte zusammengestellt.

Spannung	Volt	3	2	2	2
Gewicht des Überzuges	g	0,0070	0,0071	0,0084	0,0066
Gehalt an akt. Sauerstoff	g	0,0004	0,00054	0,00069	0,00034
Gehalt an akt. Sauerstoff %	%	5,71	7,61	8,33	5,15
Unverbraucht. Sauerstoff	g	0,00992	0,00247	0,00245	0,00123
Entwickelter Sauerstoff	g	0,01426	0,0040	0,0033	0,0028
Abgeschied. Kupfer	g	0,0567	0,0159	0,0130	0,0111
Stromausbeut. a.verb.Sauerst.	%	30,43	38,25	24,24	55,91
Stromausbeut. a. akt. Sauerst.	%	2,8	13,5	20,9	12,18

Die Analysen ergeben, dass die Zusammensetzung des aus der ammoniakalischen Nickelssalzlösung anodisch abgeschiedenen Körpers keineswegs konstant ist. Das Ergebnis steht in vollem Einklang zu der von Zedner[1]) gemachten Beobachtung. Auf jeden Fall ersieht man aus dem chemischen Verhalten des Überzuges: aus Salzsäure-Chlor zu entwickeln, und aus Jodkaliumlösung Jod auszuscheiden, dass der Überzug ein Superoxyd des Nickels darstellt. Es wäre ganz interessant festzustellen, ob nur Ni_2O_3 vorhanden sei, oder in welchem Verhältnisse dasselbe zu dem evtl. gebildeten NiO_2 stehe. Da die Untersuchung schon wegen der kleinen Substanzmenge nur schwer auszuführen war, und dieselbe vom Thema zu weit abgeführt hatte, unterliess ich es.

Aus der Tabelle entnehmen wir ferner, dass ein verhältnismässig nur geringer Teil des entwickelten Sauerstoffs zur Bildung des Superoxydhydrates verbraucht wird. Der weitaus grössere Teil wird anscheinend dagegen zur Oxydation des Ammoniaks entweder zu salpetriger Säure oder zu Stickstoff und Wasser verwendet. Der qualitative Nachweis der salpetrigen Säure mit Sulfanilsäure und α Naphtylammin konnte nicht erbracht werden, daher blieb nur die Annahme für eine Oxydation des Ammoniaks zu Stickstoff und Wasser übrig.

Zersetzungsspannungsmessungen.

Zu diesen Messungen wurde eine ammoniakalische Lösung von Nickelammonsulfat (100 ccm n $NiSO_4(NH_4)_2SO_4 6H_2O$ und 10 ccm verdünntes NH_3) angewandt, die sich in einer U-förmigen Röhre, in deren beide Schenkel die Elektroden, zwei bis auf eine feine Spitze in einer Glasröhre eingeschmolzene Platindrähte, eintauchten. Der Gefällsdraht war an einen Akkumulator von 2 Volt Spannung angeschlossen; die Ablesung der Galvanometerausschläge wurde immer 1 Minute nach Einschaltung der Spannung, die in regelmässigen Intervallen steigt, vorgenommen. Es liessen sich

[1]) Zeitschrift für Elektrochemie, Bd. XI, S. 809.

zwei anodische Knickpunkte bestimmen, die bei Teilstrich 42 und 80 des Gefällsdrahtes lagen, und einer Spannung von 0,84 und 1,6 Volt entsprachen.

Die gemessenen Werte sind in der folgenden Tabelle angegeben.

1.		2.		3.	
10 cm	0 Teilst.	2 cm	0 Teilst.	50 cm	13 Teilst.
15 „	1,0 „	7 „	0 „	55 „	19 „
20 „	1,0 „	12 „	0 „	60 „	30 „
25 „	2,0 „	17 „	0,8 „	65 „	37 „
30 „	3,0 „	22 „	1,0 „	70 „	44 „
35 „	4,0 „	27 „	1,0 „	75 „	45 „
40 „	7,0 „	32 „	2,0 „	80 „	52 „
45 „	13,0 „	37 „	3,0 „	85 „	118 „
50 „	23 „	42 „	5,0 „		
55 „	36 „	47 „	9,0 „		
60 „	47 „	52 „	16 „		
65 „	55 „	57 „	23 „		
70 „	58 „	62 „	28 „		
75 „	61 „	67 „	37 „		
80 „	68 „	72 „	45 „		
85 „	123 „	77 „	46 „		
		82 „	51 „		
		87 „	83 „		

Der bei einer Spannung von 0,84 Volt erzeugte Überzug besass gegenüber einer n Wasserstoff-Elektrode ein Potential von 1,083 Volt; der bei 1,6 Volt erhaltene Überzug ein solches von 1,236 Volt. Wenn man an Stelle der Normalwasserstoff-Elektrode eine Wasserstoff-Elektrode wählt, deren Beschickung aus einer ammoniakalischen Ammonsulfatlösung (auf 100 Teile n $(NH_4)^2 SO_4$ 10 Teile verdünntes NH_3 besteht, so kann man die evtl. auftretenden Flüssigkeits-Potentiale reduzieren. Eine so dargestellte Wasserstoff-Elektrode zeigt gegen die Normalwasserstoff-Elektrode ein konstantes positives Potential von 0,5 Volt. Die gemessenen Werte für das Potential der erhaltenen Überzüge haben dann folgende Grösse:

Bei 0,84 Volt dargestellt — 1,11 Volt (1,083)
„ 1,6 „ „ — 1,25 „ (1,236)

Bei Anwendung der Wasserstoff-Elektrode mit ammoniakalischer Beschickung weichen die erhaltenen Werte kaum von den früheren ab.

Diese erhaltenen Werte sind Sauerstoff-Potentiale (EMK der Wasserstoff-Sauerstoffkette beträgt 1,06 Volt) und würden darauf hinweisen, dass die Abscheidung des Superoxydhydrates nur bei Sauerstoffentwicklung stattfinden kann.

Das Potential der aus der ammoniakalischen Lösung erhaltenen Überzüge konnte nicht während längerer Zeit beobachtet werden, da in ammoniakalischer Lösung dieselben sich bald lösen. Das Potential einer frisch geladenen Nickelsuperoxyd-Elektrode fällt nämlich stetig bis der konstante Endwert, den das Potential von Ni_2O_3 besitzt, erreicht ist.[1]) Nach Förster[2]) beträgt das Potential einer Ni_2O_3 Elektrode in einem KOH-Elektrolyt, je nach der Konzentration desselben — 0,52 bis — 0,576 Volt. Mit geringerer Konzentration des KOH-Elektrolyten steigt das Potential.

---

[1]) Zeitschrift für Elektrochemie, Bd. XIII, S. 420. Förster.

[2]) Elektrochemie wässeriger Lösungen, S. 121. Förster.

Zusammenfassung.

Es wurde untersucht die anodische Abscheidung von Oxyden, der Metalle Eisen, Mangan und Nickel bei Elektrolyse von ammoniakalischer Salzlösung zu Zwecken der Herstellung von Metallfärbungen.

Es ergab sich dabei, dass die Abscheidung des Eisens und der höheren Manganoxyde leicht erfolgt und dass die Eigenschaften dieser Überzüge unter gewissen Bedingungen derart beschaffen sind, dass an eine technische Verwendung gedacht werden kann. Besonders ist dies der Fall, bei dem unter einer Spannung von 1,75 bis 2,5 Volt erzeugten Niederschlages von Mangansuperoxyd.

Dagegen eignen sich die aus einer ammoniakalischen Lösung von Nickelsalz gewonnenen anodischen Überzüge in gar keiner Weise zu diesen Zwecken, denn die Bedingungen, unter denen der Niederschlag entsteht, sind sehr begrenzte. Seine Bildung ist nur eine ganz nebensächliche, die Färbung ungefällig und die Haftbarkeit ausserordentlich gering.

Die zur Eruierung der für die Bildung massgebenden elektromotorischen Verhältnisse gemachten Versuche haben gelehrt, dass beim Eisen die Abscheidung von Hydroxyd schon bei sehr kleiner Spannung stattfindet, während die Bildung von Manganoxyden ein Mindestpotential von 0,4 Volt erfordert und die Entstehung des Nickelsuperoxydes eng verknüpft, ist mit der Bildung von molekularem Sauerstoff, daher bei einem Potential, bei dem die Entwicklung von gasförmigem Sauerstoff erfolgt.